

DESCONTAMINACIÓN ELECTROKINÉTICA DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN: DINÁMICA DE LAS INTERACCIONES METAL-MATRIZ Y PONDERACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO

Samuel Botija Loaísa

Tesis doctoral dirigida por

Dra. Marta M^a Castellote Armero

Co-director

Dr. Raimundo Jiménez Ballesta

MADRID, 2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Geología y Geoquímica



DESCONTAMINACIÓN ELECTROKINÉTICA DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN: DINÁMICA DE LAS INTERACCIONES METAL-MATRIZ Y PONDERACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL PROCESO

Memoria para optar al grado de doctor presentada por

Samuel Botija Loaísa

Bajo la dirección de: **Marta M^a Castellote Armero**

Co-director: **Raimundo Jiménez Ballesta**

MADRID, 2015



MARTA M^a CASTELLOTE ARMERO, Directora del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), y **RAIMUNDO JIMÉNEZ BALLESTA**, Catedrático de Edafología y Química Agrícola de la Universidad Autónoma de Madrid

CERTIFICAN:

Que Don Samuel Botija Loáisía, Licenciado en Ciencias Ambientales por la Universidad Autónoma de Madrid, ha realizado bajo mi dirección la presente Tesis Doctoral, que reúne todos los requisitos necesarios para optar al Grado de Doctor en Ciencias.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Madrid, a 3 de noviembre de 2015.

Fdo. Dra. Marta M^a Castellote Armero

Fdo. Dr. Raimundo Jiménez Ballesta

*A mi familia,
a Belén.*

Este trabajo se ha llevado a cabo en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC) y en la Universidad Autónoma de Madrid, con la ayuda de una beca de Formación de Personal Investigador de la Comunidad de Madrid. Además, ha sido financiado por el Proyecto 07M/0096/2002 de la Comunidad de Madrid y el Proyecto 055/2004/3 del Ministerio de Medio Ambiente.

Quisiera expresar mi agradecimiento a todas las personas que de una forma u otra han hecho posible la realización de esta tesis:

Mis primeros agradecimientos van dirigidos a mis directores de tesis. Especialmente a la Dra. Marta Castellote, bajo cuya dirección se ha realizado este trabajo, quien me dio la oportunidad de iniciar el camino y desde el primer momento supo enseñarme, motivarme y aguantarme, que no es poco. Por su brillantez, su talento y su amor por la Ciencia. Ha sido un privilegio trabajar junto a ella estos años.

A continuación, y no menos importante, quería agradecer al Dr. Raimundo Jiménez, que con su generosidad, disposición y confianza ha ayudado a que esta tesis llegue a buen puerto. Sin su apoyo, esto no hubiera sido posible.

Al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja y en concreto al Departamento de Químico-Física de Materiales de Construcción, donde se han llevado a cabo los ensayos experimentales de la presente investigación.

A Patricia Cooper y al Dr. Jeffrey R. Bacon, del Instituto Macaulay (Aberdeen, Reino Unido), por acogerme generosamente y enseñarme lo increíble que puede resultar la Ciencia y el trabajo en equipo.

Al Dr. Akram Alshawabkeh, de la Northeastern University de Boston (EE.UU.), pionero en la aplicación de métodos electrocinéticos en el medio ambiente, por haberme dado la oportunidad de aprender a su lado y con sus publicaciones.

Al Profesor Anthony S. Clough y su infatigable ayudante, el ahora doctor Salah Rihawy, por ayudarme desinteresadamente con mis interminables resultados.

Por último, en el apartado personal, mi más sincero agradecimiento y cariño especial:

A mis padres, por ser mi fortaleza, mi ejemplo, mis aliados. Gracias por todo el cariño, la paciencia y el amparo dedicado durante toda la vida, a pesar de la dureza de la suya. Gracias por saber la persona que yo debía ser y hacer siempre lo necesario para hacerlo realidad.

A mi compañera de viaje, Belén, La Rubia, la única e inigualable. Por su tierna paciencia e inagotable apoyo. Gracias por compartir mi vida y mis logros. Esta tesis también es tuya, doctora.

A mis compañeros del Instituto Eduardo Torroja, que siempre me han apoyado y acompañado en este proceso y saben lo que es dar cada pequeño paso. Muchas gracias a todos.

A todos mis amigos, que pacientes esperaron mis interminables tiempos de clausura. Es un placer compartir el camino con vosotros.

...a todos los que siempre supieron que este momento llegaría y así me lo hicieron saber. Por su apoyo incondicional. A todos ellos, muchas gracias.

“La mayor gloria no es nunca caer, sino levantarse siempre”

Nelson Mandela.

Índice

I	INTRODUCCIÓN	15
I.1	MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN	16
I.1.1	Materiales de base cemento	16
I.1.2	Materiales cerámicos	17
I.1.3	Materiales pétreos	18
I.2	CONTAMINACIÓN DE EDIFICIOS Y MATERIALES	19
I.2.1	Estructuras contaminadas	20
I.2.2	Materiales de construcción contaminados por radionucleidos	23
I.2.3	Los Residuos de Construcción y Demolición (RCD)	25
I.2.4	Técnicas actuales de descontaminación de materiales de construcción	29
I.3	DESCONTAMINACIÓN DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.....	30
I.3.1	Fenómenos de transporte en materiales de construcción	30
I.3.1.1	Difusión química	33
I.3.1.1.1	Definiciones de coeficientes de difusión	35
I.3.1.2	Migración eléctrica	37
I.3.1.3	Electroósmosis	39
I.3.1.4	Electroforesis	45
I.3.2	Descontaminación electrocinética	46
I.3.2.1	Reacciones de electrólisis	51
I.3.2.2	Tratamientos potenciadores del método electrocinético	53
I.3.2.2.1	Membranas selectivas	53
I.3.2.2.2	Acondicionamiento de electrodos	54
I.3.2.3	Experiencias en materiales de base cemento	57
I.4	UNA PROPUESTA DE NORMALIZACIÓN: EL BUILDING MATERIALS DECREE	60
II	OBJETIVOS	67
III	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	71
III.1	MATERIALES	71
III.1.1	Mortero de cemento	71

III.1.2	Ladrillo	73
III.1.3	Granito.....	73
III.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	74
III.2.1	Espectroscopía de difracción de rayos X	74
III.2.2	Fluorescencia de rayos X	75
III.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	76
III.2.4	Porosimetría de intrusión de mercurio	76
III.2.5	Superficie específica BET	78
III.2.6	Determinación del potencial Z	78
III.2.7	Emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE)	79
III.3	PLAN DE ENSAYOS	81
III.3.1	SIMULACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN	81
III.3.1.1	Preparación de la disolución contaminante.....	81
III.3.1.2	Contaminación de las probetas.....	82
III.3.1.2.1	Método de “Ponding”	82
III.3.1.2.2	Método de saturación a vacío.....	83
III.3.2	DINÁMICA DE LAS INTERACCIONES METAL-MATRIZ	84
III.3.2.1	Referencia: ensayos de lixiviación.....	85
III.3.2.1.1	Cálculo de los coeficientes de difusión	87
III.3.2.1.2	Cálculo del índice de lixiviación.....	87
III.3.2.2	Estudio del equilibrio de metales en suspensiones acuosas.....	88
III.3.2.2.1	Ensayos de disolución en medio ácido y básico.....	88
III.3.2.2.2	Ensayos con disoluciones potenciadoras.....	88
III.3.2.3	Estudio de adsorción de metales sobre las matrices	89
III.3.2.4	Extracción secuencial	90
III.3.2.5	Estudio de la fase acuosa de los poros mediante <i>pore pressing</i>	93
III.3.2.6	Determinación del potencial Z de los materiales estudiados	94
III.3.3	DESCONTAMINACIÓN ELECTROKINÉTICA DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN	94
III.3.3.1	Celda de migración electrocinética	94
III.3.3.2	Coeficientes de difusión de contaminantes en el estado estacionario	97
III.3.3.3	Descontaminación de materiales en celda electrocinética.....	100
III.3.3.4	Perfiles de extracción	102
III.3.3.5	Tratamiento estadístico de los datos	103

IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	107
IV.1	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	107
IV.1.1	Características microestructurales.....	107
IV.1.2	Fases cristalinas.....	110
IV.2	SIMULACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN.....	111
IV.2.1	Saturación en contaminantes mediante vacío.....	111
IV.2.2	Contaminación mediante el método “ponding”	113
IV.2.3	Especiación de los contaminantes en los materiales.....	115
IV.2.3.1	Fases acuosa y sólida.....	115
IV.2.3.2	Extracción secuencial	118
IV.3	DINÁMICA DE LAS INTERACCIONES METAL-MATRIZ.....	122
IV.3.1	Equilibrio químico de los contaminantes en suspensiones acuosas.....	123
IV.3.1.1	Ensayos de disolución en medio ácido y básico	123
IV.3.1.2	Ensayos con disoluciones extractantes	124
IV.3.2	Adsorción de metales sobre las matrices.....	127
IV.3.3	Interacción entre los contaminantes y los materiales estudiados.....	129
IV.3.3.1	Influencia del pH en el estado disuelto de los contaminantes	131
IV.3.4	Electroforesis en suspensión.....	135
IV.3.4.1	Suspensiones con agua	136
IV.3.4.2	Suspensiones con disoluciones extractantes	137
IV.3.4.2.1	Materiales limpios.....	137
IV.3.4.2.2	Materiales saturados en metales.....	138
IV.3.4.3	Influencia del pH sobre el potencial zeta	139
IV.3.4.3.1	Material limpio.....	139
IV.3.4.3.2	Material saturado en metales.....	140
IV.3.4.4	Potenciales zeta e interacción con los electrolitos estudiados.....	140
IV.4	DESCONTAMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE METALES	143
IV.4.1	Referencia inicial: ensayos de lixiviación de contaminantes en agua.....	143
IV.4.2	Coeficientes de difusión del ion cloruro.....	146
IV.4.3	Determinación de los coeficientes de difusión de metales	149
IV.4.4	Descontaminación electroquímica.....	153
IV.4.4.1	Evolución del voltaje y la intensidad eléctrica	154
IV.4.4.2	Evolución del pH y la conductividad eléctrica	155

IV.4.4.3	Reacciones electródicas	158
IV.4.4.4	Flujo electroosmótico en celda electrocinética	159
IV.4.4.5	Diferencias de potencial ζ observadas en los ensayos en celda electrocinética y electroforética	162
IV.4.4.6	Eficacia del proceso de extracción electroquímica	165
IV.4.4.6.1	Especiación de contaminantes tras los ensayos en celda electrocinética	170
IV.4.4.7	Determinación de la eficacia del proceso mediante perfiles de extracción de contaminantes por el método PIXE.....	172
IV.4.4.8	Valoración del éxito de la descontaminación por la posibilidad de reciclado de los materiales según las especificaciones del <i>Building Materials Decree</i>	175
IV.4.5	Efecto de los diferentes parámetros estudiados en la eficacia global del proceso de descontaminación electroquímica.	177
V	CONCLUSIONES	187
VI	BIBLIOGRAFÍA.....	193
VI.1	PUBLICACIONES Y ESTANCIAS DERIVADAS	209

Índice de Figuras

Figura 1. Diferentes tonalidades del granito.	18
Figura 2. Estado típico de edificios industriales en ruinas.	22
Figura 3. Vista general de los reactores de plutonio en desuso de la planta nuclear de Sellafield, Inglaterra. (Foto de Robert Brook/Alamy/Alamy).	24
Figura 4. Aspecto típico de los RCD en vertedero.....	26
Figura 5. Producción y gestión de RCD en España (años 2002-2005) y en países de la UE (1999). (Elaboración propia con datos del CEDEX).	28
Figura 6. Valor porcentual ocupado por la porosidad capilar en pastas de cemento, como función del grado de hidratación (Fernández, 2009).	31
Figura 7. Representación esquemática de una distribución de potencial cerca de una superficie de carga negativa. PIH: Plano interior de Helmholtz; PEH: plano exterior de Helmholtz. (Modificado de Hunter, 1981).	40
Figura 8. Variación del potencial ζ de la caolinita en función del pH. (modificado de Lorenz, 1969).	41
Figura 9. Esquema del movimiento de agua, partículas e iones durante el proceso de descontaminación electrocinética de medios porosos (adaptado de Mattson y Lindgren, 1994).	48
Figura 10. Flujo de iones y agua durante el proceso electrocinético (adaptado de Hamet <i>et al.</i> , 1991)	50
Figura 11. Establecimiento de una celda electroquímica en un material poroso contaminado (Modificado de Segall y Bruell, 1992).	51
Figura 12. Celda electrocinética con membrana selectiva de cationes (adaptado de Li y Neretnieks, 1998).	54
Figura 13. Efecto de la adición de ácido cítrico en diferentes condiciones y su efecto sobre el flujo electroosmótico resultante en un ensayo de descontaminación electrocinética (Eykholt y Daniel, 1994).	56
Figura 14. Conceptos manejados en el Building Materials Decree: a) Lixiviación: contacto con la lluvia o el agua subterránea ocasiona la liberación de contaminantes del material constructivo al medio ambiente. b) Inmisión: como resultado de tal liberación, los contaminantes del material ingresan en el suelo o agua subterránea (modificado de BMD, 1999).	61
Figura 15. Modelo de amasadora empleada para la fabricación de las probetas de mortero de cemento, con detalle del vaso de amasado.	72
Figura 16. Rodajas de 7,5 cm de diámetro de los tres materiales empleados, para los ensayos electroquímicos.	73

Figura 17. Equipo de porosimetría empleado.	77
Figura 18. Vista general del Z-metro empleado.	79
Figura 19. Esquema del equipo PIXE utilizado, con detalle del analizador (Merchant <i>et al.</i> , 2005).	80
Figura 20. Dispositivo de contaminación de probetas mediante el método de piscina.....	83
Figura 21. Dispositivo de saturación a vacío según norma ASTM C 1202 – 97, con detalle de la bomba de vacío empleada.	84
Figura 22. Esquema del dispositivo experimental empleado para los ensayos de lixiviación natural.	86
Figura 23. Diagrama esquemático del procedimiento de extracción secuencial realizado.	92
Figura 24. Prensa hidráulica y dispositivo empleado para extraer mediante pore pressing la solución interna de materiales porosos saturados.	93
Figura 25. Esquema de la celda de migración electrocinética y disposición típica de un experimento.	95
Figura 26. Diagrama esquemático del funcionamiento de la celda electrocinética, una vez conectado el campo eléctrico. Los iones disueltos en ambas cámaras electrolíticas migran hacia sus electrodos de signo contrario, además de sufrir los fenómenos electroosmóticos correspondientes.	95
Figura 27. Detalle de la celda de migración empleada, con detalle de las cámaras del anolito y catolito, los tornillos roscados y las juntas tóricas.	96
Figura 28. Esquema de las 3 etapas presentes en la migración iónica a través de un material poroso.	98
Figura 29. Equipos empleados en los ensayos electroquímicos. Izda.: fuente de alimentación empleada. Dcha.: registrador automático de datos.	99
Figura 30. Ensayo de descontaminación de probetas en celda electroquímica.....	101
Figura 31. Detalle de los puntos de incisión del haz de protones sobre una probeta de mortero.	102
Figura 32. Área ocupada por calcio y silicio en la superficie analizada, a dos profundidades distintas de una probeta de mortero. Los colores más cálidos indican concentraciones más elevadas.....	102
Figura 33. Proceso de normalización del análisis PIXE en probetas de mortero.....	103
Figura 34. Distribución de tamaño de poros para mortero, granito y ladrillo, obtenida mediante porosimetría de intrusión de mercurio.....	109
Figura 35. Difractogramas de rayos X del mortero, granito y ladrillo estudiados, en estado natural.	110

Figura 36. Absorción de disolución contaminante para cada uno de los tres materiales estudiados.	111
Figura 37. Concentración de contaminantes en las probetas obtenida mediante procedimiento de saturación a vacío según norma ASTM C 1202 – 97.	112
Figura 38. Probetas de mortero, ladrillo y granito saturadas en contaminantes por la norma ASTM C 1202 – 97.	112
Figura 39. Distribución de metales en mortero, con microanálisis en profundidad de la pasta de cemento, para las especies estudiadas.	113
Figura 40. Distribución de metales en granito, con detalle de la ubicación de los metales en las fracturas naturales del material.	114
Figura 41. Distribución de metales en ladrillo contaminado por el sistema de ponding, con microanálisis de los agregados de mayor tamaño encontrados.	115
Figura 42. Proporción de contaminantes en fase sólida respecto de los niveles introducidos en el proceso de saturación a vacío.	116
Figura 43. Difractogramas de ladrillo natural y ladrillo saturado en metales.	117
Figura 44. Micrografías SEM: a) ladrillo saturado en metales con detalle de un cristal romboidal de carbonato de cadmio en el centro; b) acumulaciones de cadmio precipitado en forma de cloruro, en mortero saturado.	117
Figura 45. Difractogramas de mortero natural y mortero saturado en metales (P: Portlandita, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Cs: CsAlSiO_4).	118
Figura 46. Izquierda: Difractogramas de granito natural y granito en metales (Co: Co_2SiO_4 ; Sr: $3(\text{Sr}, \text{K}_2)\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Derecha: Micrografía SEM de un cristal hallado en la muestra de granito, de cloruro mixto de cesio y cadmio.	118
Figura 47. Extracción secuencial de metales en los tres materiales estudiados. M: mortero limpio; G: granito limpio; L: ladrillo limpio M_{sat} , G_{sat} y L_{sat} : Mortero, granito y ladrillo saturados en contaminantes según norma ASTM C 1202-97.	122
Figura 48. Porcentaje de disolución de contaminantes en ladrillo, mortero y granito, en función del pH inicial de la suspensión ensayada, con detalle del pH de equilibrio que se establece al final del ensayo (escala derecha).	124
Figura 49. Valores de conductividad eléctrica y pH observados en el equilibrio.	125
Figura 50. Porcentajes de contaminante disuelto para cada material según la disolución empleada.	126
Figura 51. Adsorción de Sr, Cs, Cu, Pb, Cd y Co sobre ladrillo, mortero y granito a 25 y 40 °C.	127
Figura 52. Adsorción de Cs, Sr, Co, Cu, Cd y Pb sobre polvo de mortero, ladrillo y granito, a 25 °C.	128

Figura 53. Influencia del pH de equilibrio sobre el porcentaje de extracción de contaminantes en los tres materiales estudiados. (Dis: ensayo de disolución. Ads: adsorción. Lix: lixiviación).	132
Figura 54. Diagramas log C – pH para a) $\text{Cd}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$, b) $\text{Cu}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$, c) $\text{Co}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$ y d) $\text{Sr}^{2+} 10^{-2} \text{ M}$. (Burriell <i>et al.</i> 1992).	133
Figura 55. Potencial zeta de morteros, granitos y ladrillos, tanto limpios como saturados en metales, en suspensiones de polvo con agua destilada.	136
Figura 56. Potencial zeta (ζ) de las suspensiones realizadas con mortero, granito y ladrillo limpios en disoluciones de ácido oxálico, acético, cítrico, EDTA y carbonato sódico.	137
Figura 57. Potencial zeta (ζ) de las suspensiones realizadas con mortero, granito y ladrillo saturados en metales, en disoluciones de ácido oxálico, acético, cítrico, EDTA y carbonato sódico.	138
Figura 58. Potencial zeta frente a pH para materiales limpios.	139
Figura 59. Potencial zeta frente a pH para materiales saturados en metales.	140
Figura 60. Resultados de lixiviación obtenidos en las probetas de mortero, granito y ladrillo saturadas en contaminantes en condiciones de vacío, tras 90 días de ensayo.	144
Figura 61. Coeficientes de difusión obtenidos mediante ensayo de lixiviación según norma ANSI/ANS-16.1-1986.	145
Figura 62. Evolución de la concentración del ion cloruro en las cámaras anódica y catódica de la celda empleada. (NaCl 1M inicialmente en el catolito. Electrodo de acero).	146
Figura 63. Concentración de ion cloruro obtenida en los anolitos de las celdas.	147
Figura 64. Coeficientes de difusión efectiva y aparente del ion cloruro para mortero, granito y ladrillo.	149
Figura 65. Migración de los iones contaminantes estudiados a través de mortero, granito y ladrillo, hacia el compartimento catódico de las celdas electrocinéticas.	150
Figura 66. Migración de contaminantes a través de probetas de cada material en celda electrocinética.	150
Figura 67. Coeficientes de difusión efectivos obtenidos a partir de ensayos de migración en estado estacionario.	151
Figura 68. Relación entre los coeficientes de difusión efectivos obtenidos mediante ensayos de lixiviación y en celda de migración electroquímica.	153
Figura 69. Voltaje efectivo e intensidad de corriente a través en las celdas de migración, tanto con probetas limpias como saturadas en contaminantes, con las diferentes soluciones potenciadoras estudiadas.	154

Figura 70. Evolución del pH en las cámaras anódica y catódica de las celdas electrocinéticas, durante los ensayos de descontaminación de probetas de mortero, granito y ladrillo con diferentes soluciones extractantes.	156
Figura 71. Evolución de la conductividad eléctrica en las cámaras anódica y catódica de las celdas electrocinéticas, durante los ensayos de descontaminación de probetas de mortero, granito y ladrillo con diferentes soluciones extractantes.	157
Figura 72. Flujo electroosmótico registrado en los ensayos de descontaminación realizados con probetas de mortero, ladrillo y granito. Los flujos positivos tienen lugar hacia el catolito, mientras que los negativos se dirigen al anolito.....	160
Figura 73. Evolución del potencial Z en función de la densidad de corriente que circula en los ensayos realizados en celda electroquímica.	161
Figura 74. Comparación entre los valores máximos absolutos encontrados en los ensayos electroosmóticos (media de los diferentes experimentos realizados con su correspondiente desviación estándar), y los valores obtenidos en celda electroforética (EOF: flujo electroosmótico).	164
Figura 75. Porcentajes totales de extracción de metales observados en celda electrocinética para probetas de mortero contaminado con disoluciones potenciadoras.....	166
Figura 76. Porcentajes totales de extracción de metales observados en celda electrocinética para probetas de ladrillo contaminado con disoluciones potenciadoras.....	167
Figura 77. Eliminación de contaminantes en probetas de ladrillo saturadas en metales y tratadas en celda electroquímica con las disoluciones indicadas.....	168
Figura 78. Detalle de tres probetas de mortero ensayadas en celda electrocinética. De izda. a dcha.: saturada en contaminantes, cara del catolito tras el ensayo con ácido oxálico, cara del anolito tras el ensayo.	169
Figura 79. Detalle de tres probetas de mortero ensayadas en celda electrocinética. De izda. a dcha.: saturada en contaminantes, cara del catolito tras el ensayo con ácido cítrico, cara del anolito tras el ensayo.	170
Figura 80. Extracción secuencial de metales en los tres materiales estudiados. (Ms, Gs y Ls: Mortero, granito y ladrillo saturados en metales según norma ASTM C 1202-97. 1: materiales tratados en celda electroquímica con agua destilada. 2: materiales tratados en celda electroquímica con EDTA 0,5M).....	171
Figura 81. Perfiles de distribución de Cs, Sr, Co, Cd, Cu y Cl en probetas de mortero después de cada ensayo, mediante análisis PIXE.....	173
Figura 82. Perfiles de distribución de Cs, Sr, Co, Cd, Cu y Cl en probetas de ladrillo después de cada ensayo, mediante análisis PIXE.....	174
Figura 83. Análisis PIXE de Cs, Sr, Co, Cd, Cu y Cl en una probeta de granito recién sometida al proceso de saturación de metales a vacío según norma ASTM.....	175
Figura 84. Concentraciones de metal contaminante en cada material y sus correspondientes valores de inmisión al medio.	176

Figura 85. Niveles de inmisión de contaminantes en las probetas de mortero y ladrillo, tanto saturadas en metales como tras los ensayos de descontaminación en celda electrocinética con diferentes electrolitos. La línea roja señala el nivel máximo de inmisión para cada metal establecido en el BMD para un uso constructivo estándar. 177

Figura 86. Comparación entre los resultados obtenidos en los ensayos de descontaminación electroquímica y los valores esperados según la ecuación [40], incluyendo todas las variables salvo la densidad de carga pasada y el pH del material..... 180

Figura 87. Porcentajes de reducción del coeficiente de correlación (r), al eliminar individualmente las diferentes variables de la ecuación [39] en relación al obtenido con todas ellas. 180

Figura 88. Análisis de sensibilidad de los porcentajes de descontaminación obtenidos con las diferentes variables, según la ecuación [39] (ver Tabla 24)..... 182

Índice de Tablas

Tabla 1. Especies a que da lugar la hidratación del cemento.	17
Tabla 2. Sustancias tóxicas más frecuentes en los edificios	21
Tabla 3. Composición de los RCD producidos en obras de construcción. Plan Nacional de RCD (2001-2006).	27
Tabla 4. Algunos trabajos previos en descontaminación de suelos y otros materiales porosos mediante la aplicación de campos eléctricos.	47
Tabla 5. Valores máximos de inmisión de algunos contaminantes inorgánicos (Building Materials Decree, 1999).	61
Tabla 6. Dosificación del mortero empleado (% peso).	72
Tabla 7. Composición química (% peso) de los tres materiales estudiados.	73
Tabla 8. Especies contaminantes empleadas y sus sales de partida.	82
Tabla 9. Resumen de ensayos realizados para el estudio de la dinámica metal–matriz.	85
Tabla 10. Procedimiento de extracción utilizado. (*La digestión del material residual no es específica del procedimiento BCR).....	92
Tabla 11. Resumen de ensayos realizados para la determinación de coeficientes de difusión en estado estacionario.	98
Tabla 12. Resumen de ensayos realizados para la descontaminación de Cs, Sr, Co, Cu y Cd en celda electroquímica.	101
Tabla 13. Características microestructurales, pH y superficie específica del mortero, granito y ladrillo.....	108
Tabla 14. Área superficial de diferentes superficies adsorbentes naturales. (Kabata-Pendias y Pendias, 1984).	108
Tabla 15. Composición química de los materiales utilizados.	109
Tabla 16. Extracción secuencial realizada en materiales limpios sin contaminar. Valores de concentración obtenidos, en mg/kg, en cada etapa del proceso BCR, más los obtenidos en la digestión con HF. De cada valor se presenta la media y desviación estándar (entre paréntesis) de tres repeticiones. M: mortero; G: granito; L: ladrillo.	119
Tabla 17. Extracción secuencial realizada en materiales saturados en contaminantes. Valores de concentración obtenidos, en mg/kg, en cada etapa del proceso BCR, más los obtenidos en la digestión con HF. De cada valor se presenta la media y desviación estándar (entre paréntesis) de tres repeticiones. M: mortero; G: granito; L: ladrillo.	120
Tabla 18. Parámetros de adsorción según isothermas de Langmuir, para Pb, Cd, Cs, Sr, Cu y Co a 25 °C.	129

Tabla 19. Constantes de equilibrio ($\log \beta$) y precipitación (pK_s) para las diferentes soluciones y metales involucrados (tanto agentes constituyentes como contaminantes) (Burriel <i>et al.</i> , 1952).	141
Tabla 20. Parámetros obtenidos en el ensayo de lixiviación. L: índice de lixiviación; De: coeficiente de difusión efectiva.	145
Tabla 21. Valores de diferencia de potencial efectiva, densidad de corriente, tiempo de y número de transporte de cloruros en estado estacionario.	147
Tabla 22. Coeficientes de difusión efectiva y aparente obtenidos para de mortero, granito y ladrillo en ensayos de migración en estado estacionario.	148
Tabla 23. Coeficientes de difusión efectivo y aparente, tiempos de paso y números de transporte en estado estacionario.	152
Tabla 24. Ecuación final de descontaminación en función de las variables estudiadas en el proceso, con las constantes para los parámetros en las siguientes unidades: ζ (mV); D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); C_c (mS cm^{-1}).	179
Tabla 25. Resumen de los resultados de la regresión exponencial realizada, con la combinación de diferentes variables independientes. Variable dependiente: porcentaje de descontaminación.	181

Capítulo I | Introducción

I INTRODUCCIÓN

En la actualidad, después de un accidente o de la utilización de una estructura para determinados usos industriales, el hecho de conocer si los residuos a los que dará lugar después de su demolición están o no contaminados por elementos tóxicos es una tarea rápida y simple en algunos casos, como el de la contaminación radiactiva, ya que basta con medir la emisión de la misma.

Sin embargo, para el caso de otros contaminantes, como metales pesados o hidrocarburos, frecuentemente es difícil determinar el grado de contaminación o el grado de peligrosidad de la estructura para el medio ambiente y para las personas. Hasta el momento, la única solución para abordarlo consiste en la toma de muestras, lixiviación del material en el laboratorio y posterior análisis del lixiviado. Por otra parte, una vez detectada, identificada y cuantificada la contaminación, no existe tecnología eficiente que permita, de una manera conservadora, proceder a la descontaminación de edificios o sus residuos una vez demolidos, sin dañar con ello la propia naturaleza de los materiales o la estructura de la construcción.

En consecuencia, el desarrollo de técnicas orientadas a determinar in-situ el estado de contaminación química de una construcción mejoraría en gran medida el control medioambiental de los materiales una vez puestos en obra, y con ello la gestión de los residuos en caso de ser necesaria la demolición. De este modo, tras episodios de contaminación industrial o radiactiva, podría determinarse el potencial tóxico de las estructuras para asegurar la salud de los trabajadores y, en función del mismo, o bien proceder a la descontaminación para posteriores usos, o bien extraer in-situ los contaminantes para posteriormente reciclar el material y descatalogarlo como residuo peligroso. Esto favorecería una salida comercial del mismo, a la vez que supondría una considerable mejora en el tratamiento y gestión de los residuos.

I.1 MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Los materiales de construcción engloban aquellos materiales que entran a formar parte de los distintos tipos de obras arquitectónicas o de ingeniería, cualquiera que sea su naturaleza, composición o forma. En concreto, los materiales sobre los que se ha estudiado la dinámica de contaminantes presentada en este trabajo son mortero, ladrillo y granito. A continuación se destacan brevemente ciertos aspectos que serán de interés a lo largo del presente trabajo.

I.1.1 MATERIALES DE BASE CEMENTO

La familia de materiales de base cemento está compuesta por tres elementos: pasta de cemento, mortero y hormigón, cuya principal diferencia radica en el contenido de áridos que acompaña al cemento. La pasta presenta ausencia de estos elementos, mientras que el mortero posee arena y el hormigón arena y grava.

Sin embargo, dado que trabajar con pasta de cemento es complicado por su elevada fragilidad, y que el gran porcentaje de árido del hormigón plantearía dificultades por falta de homogeneidad del material, se ha considerado idóneo trabajar con mortero, que presenta un comportamiento intermedio entre ambos.

Las propiedades y el comportamiento del mortero dependen en gran parte de su componente más activo: el cemento. Este elemento pertenece a la familia de los conglomerantes hidráulicos, esto es, materiales artificiales de naturaleza inorgánica y mineral, que finamente molidos y convenientemente amasados con agua forman pastas que fraguan y endurecen a causa de las reacciones de hidrólisis e hidratación de sus constituyentes (UNE 80-301-88).

En la actualidad se emplean diferentes tipos de cementos, si bien el más importante por su uso es el llamado cemento Portland, consistente en mezclas de silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) y silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) en diversas proporciones, junto con pequeñas cantidades de compuestos de magnesio y hierro, entre otras adiciones.

Cuando el cemento se mezcla con agua, tiene lugar una serie de reacciones químicas en las que intervienen los componentes activos del cemento. Estos componentes son inestables, y en presencia de agua reorganizan su estructura, dando lugar a las especies que se presentan esquemáticamente en la tabla 1 (UNE 80-300-92).

Tabla 1. Especies a que da lugar la hidratación del cemento.

Especie	Fórmula química
Silicatos cálcicos hidratados o tobermorita	$2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Hidróxido cálcico o portlandita	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Aluminato cálcico hidratado	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Sulfoaluminato cálcico hidratado o ettringita	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
Monosulfoaluminato cálcico hidratado o sal de Friedel	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

El exceso de agua que debe ser añadida para el proceso de amasado del mortero es responsable de la formación de una red de poros en el material endurecido, y constituye una fase acuosa contenida en la misma. Este agua presente en los poros del mortero contiene gran cantidad de iones provenientes del cemento (OH^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ y Ca^{2+}), y su pH se sitúa por encima de 12.

I.1.2 MATERIALES CERÁMICOS

Se obtienen a partir de arcillas, fácilmente moldeables por la gran plasticidad que presentan en estado húmedo. Su plasticidad depende fundamentalmente de su contenido en agua y de las sustancias que las acompañan, como carbonatos, micas, cuarzo, etc. Las más empleadas en uso industrial están compuestas generalmente por una mezcla de arcilla común y caolín, que constituyen la materia plástica, junto con otros componentes no plásticos y que se añaden con diferentes objetivos.

Al aplicarle calor, la arcilla pierde su plasticidad y cambia sus propiedades, que dependerán del tiempo y temperatura de cocción, así como de las sustancias añadidas. En general, las propiedades más características de los materiales cerámicos son su elevado punto de fusión, mayor que el de los metales; su baja conductividad térmica, alta dureza pero elevada fragilidad, resistencia al desgaste, gran estabilidad química y resistencia frente a los agentes medioambientales.

Por su parte, los ladrillos son pequeñas piezas cerámicas en forma de paralelepípedo, formadas por tierras arcillosas, moldeadas, comprimidas y sometidas a una cocción. Pueden utilizarse en toda clase de construcciones por ser su forma regular y fácil su manejo (Moreno, 1981). El ladrillo está destinado generalmente a la construcción de

muros y tabiques, por lo que debe ser invulnerable a los efectos de la intemperie, y poseer suficiente resistencia a la compresión.

Los principales constituyentes de los ladrillos son sílice (50–60%) y alúmina (20–30%), provenientes de las arcillas, que son el principal constituyente del material. Junto a ellas, se utilizan numerosos aditivos, como óxidos de hierro, piritas, cal u óxido de magnesio, entre otros, que confieren distintas propiedades al ladrillo (Gaspar y Arredondo, 1951). Estos materiales se someten a procesos de moldeo, secado y cocción, a lo largo de los cuales pierden toda su humedad y contenido en materia orgánica, aumentando en gran medida su porosidad.

I.1.3 MATERIALES PÉTREOS

En construcción, se habla de materiales pétreos para hacer referencia a las rocas, agregados de partículas minerales de dimensiones apreciables y de forma indeterminada. Por su parte, los materiales derivados de las rocas reciben el nombre genérico de piedra.

Las rocas se emplean en la construcción generalmente como elemento resistente, decorativo en el recubrimiento de paredes y suelos, y como materia prima para la fabricación de otros materiales como cementos, piezas de cerámicas, etc. De hecho, es esta última su principal aplicación.



Figura 1. Diferentes tonalidades del granito.

Como representante de esta familia de materiales de construcción se ha seleccionado el granito, una roca intrusiva que cristaliza a partir de magma silíceo, enfriado de forma lenta a grandes profundidades bajo la superficie terrestre.

Además de otros minerales como anfíbol, apatito y circón, el granito está integrado por los siguientes minerales:

- | | |
|--------------------------|---|
| 1) Cuarzo (20-40%): | SiO_2 |
| 2) Feldespatos (15-55%): | $(\text{K}, \text{Na}^+) \text{AlSi}_3\text{O}_8$ |
| 3) Micas (14-56%): | $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ |

El granito presenta una estructura granular cristalina, con grano grueso, mediano o fino según las condiciones de enfriamiento (velocidades rápidas favorecen el grano fino y las muy lentas el grano grueso). La coloración varía según abunde una clase de mineral u otra, siendo generalmente de color grisáceo, aunque se pueden encontrar granitos negros, blancos rojizos, etc. (**Figura 1**).

En general se trata de una roca dura, dependiendo de su contenido de cuarzo y feldespatos, de alta resistencia química mecánica, si bien lo son en menor medida los de alto contenido micáceo.

I.2 CONTAMINACIÓN DE EDIFICIOS Y MATERIALES

En las últimas décadas, España ha experimentado un rápido acercamiento a los niveles de desarrollo, conocimiento y bienestar social de los países más avanzados de la OCDE, en buena parte promovido por una creciente industria de la construcción. El auge experimentado en este sector ha generado importantes cantidades de residuos, que, a causa de una falta de planificación para su gestión, se han ido depositando en vertederos, en muchas ocasiones de forma incontrolada.

En efecto, la industria de la construcción lleva asociada una serie de desafíos ambientales que deben ser considerados a la hora de evaluar el ciclo de vida de los materiales que generalmente forman parte de la actividad constructiva. Este aspecto ambiental de la industria ha comenzado a ser tenido en cuenta en la legislación de los países desarrollados, si bien aun no se han establecido criterios concretos, límites legales y umbrales para controlar el comportamiento ambiental de las construcciones.

Se describen a continuación los principales aspectos referidos a la contaminación de edificios y estructuras que serán tenidos en cuenta en este trabajo.

I.2.1 ESTRUCTURAS CONTAMINADAS

La contaminación de una estructura puede tener lugar a través de distintos mecanismos, como procesos industriales (minería, acerías, curtidurías, procesos de cromado o galvanizado, etc.) el haber estado en contacto con aguas o suelos contaminados, debido a contactos accidentales con una fuente de contaminación, o bien por la propia configuración de los materiales que la integran.

Los edificios pueden estar contaminados en primer lugar por contener directamente sustancias tóxicas tanto para los trabajadores como para los propios usuarios. A este respecto, existen numerosas listas (Tabla 2) publicadas con los principales contaminantes que se encuentran generalmente en los edificios, así como sus principales síntomas para las personas.

Sin embargo, los casos más agudos de contaminación de edificios se producen en entornos relacionados con la actividad industrial, energética o extractiva, donde se alcanzan niveles de concentración de contaminantes que ponen en serio peligro el medio ambiente circundante y la salud de las personas.

A este respecto, dado el bajo nivel de reciclado de Residuos de Construcción y Demolición (RCD) en España y la poca atención que tradicionalmente se ha prestado al estado ambiental de las estructuras, no se encuentran estadísticas acerca de la cantidad de las mismas que se puede encontrar contaminada. Sin embargo, como ejemplo de la magnitud del problema, y considerando la relación existente entre emplazamientos y estructuras contaminadas, la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) estimaba en 1999 que en Europa Occidental había entre 300.000 y 1.500.000 de áreas o zonas contaminadas¹, en función de la mayor o menor exigencia ecológica de los criterios aplicados para decidir si un suelo está contaminado.

Más recientemente, el País Vasco recogía en 2005 un inventario de emplazamientos con actividades potencialmente contaminantes del suelo dentro de esa comunidad, y estimaba en 8.195 el número de parcelas que han soportado históricamente alguna actividad industrial susceptible de ocasionar contaminación de este recurso².

En efecto, la creciente utilización del suelo, sobre todo de las áreas más desarrolladas e industrializadas, hace que su protección constituya actualmente una de las principales preocupaciones ambientales en todo el mundo.

¹ II Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados 2008-2015 (II PNSC).

² Ley 1/2005, de 4 de febrero, para la prevención y corrección de la contaminación del suelo. BOPV - miércoles 16 de febrero de 2005.

Tabla 2. Sustancias tóxicas más frecuentes en los edificios³

Sustancia	Usos más frecuentes	Toxicidad aguda	Toxicidad crónica
Amianto	Fabricación uralita, aislantes térmicos, fabricación frenos, textil, construcción	No tiene	Asbestosis, cáncer
Cloruro de vinilo	Inyección de plásticos, Marcos de ventana, fontanería, fabricación de automóviles y barcos	Somnolencia, Irritación piel y mucosa	Cáncer de hígado, lesión en huesos, hígado, alteraciones de la piel
Monóxido de carbono	Fabricación, distribución de gas, garajes, bomberos, soldadura acetilénica, industria química	Dolor de cabeza, asfixia	Enfermedades cardíacas y del sistema nervioso
Plomo y derivados	Fabricación y uso de pinturas, barnices, esmaltes, cerámicas, baterías, etc., estabilización de plásticos, soldadura	Con tetraetil de plomo: encefalopatía, delirios, alucinaciones, coma	Plomo inorgánico: cólico, anemia, afección al sistema nervioso y renal; Tetraetil plomo: Irritabilidad, jaqueca, náuseas, vómitos, dolor abdominal
Estireno, Tolueno, Tricloroetileno	Fabricación plásticos, resinas y poliéster, disolventes de colas, barnices y pinturas Industria textil, tintorerías, desengrasado de piezas metálicas	Irritación de piel y mucosas, cefaleas, vértigos, somnolencia, confusión, sensación de borrachera	Cefaleas, fatiga crónica, anemias, lesión renal y hepática, dermatitis, alteraciones del sistema nervioso
socianatos	Fabricación y uso lacas de poliuretano, poliuretanos flexibles y rígidos, Industria textil	Irritación ojos, nariz y garganta, tos, dificultad respiratoria	Dermatitis, asma bronquial
Plaguicidas: organoclorados, organofosforados, piretroides, carbamatos	Fabricación de plaguicidas, Industria maderera y de transformación, producción agrícola	Sudoración, erupciones, prurito, mareos, temblores, convulsiones, Visión borrosa, palpitaciones, tos, vómitos, náuseas	Astenia, anorexia, alteración del sueño, depresión, temblor, parálisis, cáncer, alteraciones de la reproducción, disrupción endocrina

En el caso de los metales pesados, uno de los aspectos sobre los que se centra este trabajo, la mayor incidencia tiene lugar en edificios o infraestructuras situadas en antiguos emplazamientos industriales dedicados principalmente a la fabricación de fertilizantes, productos químicos básicos, tratamientos de superficies, etc. Se trata en general de solares e instalaciones industriales, ruinas en numerosas ocasiones, que en el momento del cese, cuando son sometidas a un proceso de modificación del uso o al ser objeto de reutilización deben ser estudiadas para evaluar su grado de contaminación. Así, hay numerosos trabajos que estudian altas concentraciones de metales pesados en entornos urbanos e industriales (Douay *et al.*, 2007; Aelion *et al.*, 2009; Qing *et al.*, 2015).

³ http://www.istas.net/web/index.asp?idpagina=3459&nueva_fuente=3

En estos casos, el Gobierno Vasco ha sido pionero con la citada Ley, que requiere una gestión ambiental integrada del emplazamiento, que debe considerar, junto a la propia recuperación del suelo, la inspección exhaustiva de la contaminación de los edificios e instalaciones. El objetivo no es otro que evitar que la demolición produzca la mezcla de materiales contaminados y contribuya a la dispersión de sustancias de relevancia ambiental.

Un estudio de este tipo debe identificar las partes de las edificaciones que deberán ser gestionados separadamente, bien por su naturaleza (por ejemplo, las conducciones o cubiertas de uralita) bien por la contaminación que han sufrido (soleras afectadas por diferentes vertidos).

Asimismo, la Ley recomienda la demolición selectiva a fin de contribuir a la máxima reutilización y valorización de los materiales de construcción. En este sentido pueden darse diferentes casos en la problemática de los edificios y materiales de construcción contaminados según el grado de contaminación y el estado arquitectónico de la estructura.



Figura 2. Estado típico de edificios industriales en ruinas.

En primer lugar, el material contaminado puede corresponder a un elemento constructivo sin problemas estructurales pero que, si no se descontamina, tendría que ser demolido por la peligrosidad inherente a la contaminación, dando lugar a RCDs contaminados. Sin embargo, en caso de ser descontaminado, este tipo de estructuras podrían seguir utilizándose sin riesgos para la salud humana, lo que reduciría la cantidad de RCD generados. Este sería por ejemplo el caso de contaminación superficial de edificios por elementos radiactivos en centrales nucleares desmanteladas.

Por otra parte, en estructuras industriales contaminadas que deban ser demolidas (Figura 2), los RCD resultantes no podrían incorporarse como material reciclado a nuevas estructuras, pues podrían ocasionar lixiviados peligrosos que contaminaran las aguas superficiales o subterráneas. El destino final en estos casos es generalmente un depósito de residuos peligrosos o almacenamiento de residuos radiactivos, así como los vertederos convencionales si la tasa total de contaminación es muy pequeña. En el peor de los casos, dado el elevado volumen de este tipo de residuos, se llevan a vertederos incontrolados, con el consiguiente riesgo medioambiental que ello conlleva.

Se trata en definitiva de un problema de difícil solución por lo heterogéneo de los materiales y contaminantes que entran en juego, y que en cualquier caso no debe desligarse del estudio, control y tratamiento de los suelos contaminados, que en cambio sí ha sido objeto de un amplio tratamiento legislativo e investigación técnica.

1.2.2 MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN CONTAMINADOS POR RADIONUCLEIDOS

Un caso particularmente interesante, tanto por la cuantía de los residuos como por su peligrosidad, es el que hace referencia al desmantelamiento de centrales nucleares y sus instalaciones asociadas. En efecto, se trata de uno de los desafíos más complejos de la ingeniería civil en el mundo.

La contaminación de estructuras de hormigón por una diversidad de radionucleidos y otros metales tóxicos es un problema a nivel global (Collins *et al.*, 1989). Se conoce la existencia de enormes cantidades de hormigón y materiales de base cemento contaminados con material radiactivo, y particularmente ^{137}Cs (Parker *et al.*, 2014). Únicamente en el Reino Unido, se han estimado en 2.759.000 las toneladas de hormigón contaminado (Nuclear Decommissioning Authority, 2010). En Estados Unidos, se han identificado unos 7.000 edificios contaminados que ocupan una extensión de 230.000.000 m² de superficie afectada (Tripp *et al.*, 2000).

Un claro ejemplo de esta problemática es el de la central nuclear de primera generación situada en Sellafield (**Figura 3**), Inglaterra, y en concreto su edificio de almacenamiento de balsas radiactivas llamado B30 (McKie, 2009). Se trata de un caso grave de contaminación de estructuras de hormigón por penetración del material radiactivo a través de grietas, fisuras y de la propia porosidad del material.

En general, los episodios de contaminación radiactiva de hormigones y morteros puede tener diferentes orígenes, como accidentes en centrales nucleares y centros de

reprocesamiento como el accidente de Chernobil (Nicholson y Hedgecoc, 1991; Andersson y Roed, 1999), desmantelamiento de este tipo de centrales cuando finalizan su vida útil o no satisfacen las medidas de seguridad mínimas (Frison *et al.*, 2005), accidentes en laboratorios involucrados en el desarrollo de armamento nuclear o fugas de material en plantas de almacenamiento de residuos nucleares (Bostick *et al.*, 1993), entre otras causas. Además de estas causas de contaminación no intencionada, cabría añadir aquella contaminación ocasionada por ataques de terrorismo internacional, como las llamadas “bombas sucias” o RDD (del inglés *Radiological Dispersal Device*), que dentro de su carga explosiva convencional incluyen material radiactivo, con el fin de contaminar el área circundante al lugar de explosión (Sohier y Hardeman, 2006).



Figura 3. Vista general de los reactores de plutonio en desuso de la planta nuclear de Sellafield, Inglaterra. (Foto de Robert Brook/Alamy/Alamy).

Por otra parte, la composición del hormigón empleado en construcción ha evolucionado a lo largo de las últimas décadas, creando una enorme heterogeneidad en los RCD que se van generando paulatinamente. Esta gran variedad de agregados, hormigones y morteros implica que aspectos como la densidad, la composición u otros aspectos físicos varían en gran medida entre los diferentes tipos de hormigón y a menudo entre diferentes edificios de uso nuclear.

Tal variedad de emplazamientos contaminados, materiales y fuentes de contaminación hacen necesaria una gran variedad de técnicas de descontaminación que solventen este problema ambiental con unos niveles de eficiencia que hagan rentable su aplicación en lugar de la eliminación directa y depósito en vertedero.

1.2.3 LOS RESIDUOS DE CONSTRUCCIÓN Y DEMOLICIÓN (RCD)

La Ley de Residuos 10/1998, de 21 de abril define como “residuo” cualquier sustancia u objeto perteneciente a alguna de las categorías que figuran en el anejo de la propia Ley, del cual su poseedor se desprenda o del que tenga la intención u obligación de desprenderse. Más específicamente, según el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2008-2015⁴, se entiende por residuo de construcción y demolición (RCD) cualquier sustancia u objeto que, cumpliendo la definición de “residuo” incluida en el artículo 3.a) se genera en una obra de construcción y demolición.

Por su parte, el Real Decreto 105/2008, de 1 de febrero, por el que se regula la producción y gestión de los residuos de construcción y demolición, define RCD como cualquier residuo que se genere en una obra de construcción y demolición.

A los efectos del citado plan, el concepto de “obra de construcción y demolición” abarca las actividades de construcción, reparación, reforma o demolición de un bien inmueble, tal como un edificio, carretera, puerto, aeropuerto, ferrocarril, canal, presa, instalación deportiva o de ocio, u otro análogo de ingeniería civil.

Los RCD son, por tanto, residuos de naturaleza fundamentalmente inerte, generados en obras de excavación, nueva construcción, reparación, remodelación, rehabilitación y demolición, incluidos los de obra menor y reparación domiciliaria (Figura 4). Todos estos residuos, conocidos habitualmente como “escombros”, proceden en su mayor parte de derribos de edificios o de rechazos de los materiales de construcción de las obras de nueva planta y de pequeñas obras de reformas en viviendas o urbanizaciones.

Según la legislación española, las competencias sobre el control de su producción y gestión corresponde a las Comunidades Autónomas, a excepción de los RCD procedentes de obras menores domiciliarias, cuya gestión (al menos la recogida, transporte y eliminación) corresponde a las Entidades locales (CEDEX, 2015).

Desde el punto de vista económico y social cabe resaltar que, en el año 2011, y pese a la crisis del sector, la construcción representaba según datos del Instituto Nacional de Estadística, el 14,6% del PIB, y aun daba empleo a 1,32 millones de personas, que representaban el 5,7% de la población activa.

Para dar una idea de la importancia de la generación de estos residuos, el PNIR estima en 2 kg de residuos generados por habitante y día en España como media en los

⁴ Resolución de 20 de enero de 2009, de la Secretaría de Estado de Cambio Climático, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros por el que se aprueba el Plan Nacional Integrado de Residuos para el periodo 2008–2015. BOE, nº 49, 19893–20016, 26 de febrero (2009).

últimos años, lo que da idea de su magnitud. En esta línea, España es el quinto país europeo en producción de RCD, y sin embargo recicla únicamente el 5% de lo producido (del Rio, 2010).



Figura 4. Aspecto típico de los RCD en vertedero.

Por contra, y aunque los datos relativos a los residuos van siempre acompañados de importantes incertidumbres, la media comunitaria sitúa el reciclaje de RCD entre el 25% y el 30% de la producción, terminando entre un 70 y un 75% en vertedero, según datos del I Plan Nacional de RCD (2001-2006).

El problema que generan estos residuos ha alcanzado tal magnitud que, con la llegada del siglo XXI, la Comisión Europea ha venido adoptando propuestas en sus programas de acción en materia de medio ambiente, entre cuyos puntos prioritarios se encuentra la preservación de los recursos naturales y la gestión de los residuos. En relación con este punto, la Comisión, y con ello sus estados miembros, concede prioridad a la prevención, seguidamente al reciclado, valorización de residuos e incineración y únicamente como último recurso, al depósito en vertedero. De este modo, en el Sexto Programa de Acción de la Comunidad Europea en materia de Medio Ambiente⁵, la meta a alcanzar era la reducción de la cantidad de residuos destinados a la eliminación definitiva en un 20% en 2010 y, en un 50% en 2050, en comparación con las cifras del año 2000. En esta línea, en su Séptimo Programa Marco⁶, la UE pone el foco en transformar los residuos en recursos, con más prevención, reutilización y reciclaje, y se insiste en abandonar prácticas perjudiciales y antieconómicas, como los vertederos.

⁵ Comunicación de la Comisión al Consejo, al Parlamento Europeo, al Comité Económico y Social y al Comité de las Regiones, de 24 de enero de 2001, sobre el Sexto programa de acción de la Comunidad Europea en materia de medio ambiente “Medio ambiente 2010: el futuro está en nuestras manos”.

⁶ Regulado por la Decisión nº 1386/2013/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2013, relativa al Programa General de Acción de la Unión en materia de Medio Ambiente hasta 2020 “Vivir bien, respetando los límites de nuestro planeta”.

Por otra parte, la composición de los RCD es muy heterogénea. En su mayor parte están formados por una mezcla de áridos, hormigones, piedras de naturaleza muy diversa, materiales cerámicos, gravas y arenas y, en menor medida, por maderas, metales, vidrio, papel, plásticos y otros elementos.

El PNIR establece como composición típica la recogida en la Tabla 3, que está basada en estudios estadísticos realizados en obras reales. En ella se dan los porcentajes en peso que representa cada fracción desagregada en el total de los escombros.

Tabla 3. Composición de los RCD producidos en obras de construcción. Plan Nacional de RCD (2001-2006).

MATERIALES	COMPOSICIÓN (% en peso)
Fracción pétreo (escombros)	75
Ladrillos, azulejos y otros cerámicos	54
Hormigón	12
Piedra	5
Arena, grava y otros áridos	4
Resto	25
Madera	0
Vidrio	0,5
Plástico	1,5
Metales	2,5
Asfalto	5
Yeso	0,2
Basura	7
Papel	0
Otros	4

En la actualidad, la mayor parte de estos residuos se lleva directamente a vertederos de todo tipo, lo que ocasiona un importante problema ambiental, pues se generan importantes alteraciones del paisaje y, generalmente, contaminación de los suelos y acuíferos adyacentes. El problema lleva asociado también una importante y descontrolada pérdida de recursos.

En este marco, es destacable el hecho de que, según datos de Eurostat⁷, la producción total de RCD en los países de la Unión Europea (UE-28) ascendió a 821 millones de

⁷[http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Waste_generation_by_economic_activities_and_households,_2012_\(thousand_tonnes\)_YB15.png](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Waste_generation_by_economic_activities_and_households,_2012_(thousand_tonnes)_YB15.png)

toneladas en 2012, con un total de 26 millones en España, lo que corresponde a un ratio medio de generación de más de 550 kg/habitante/año.

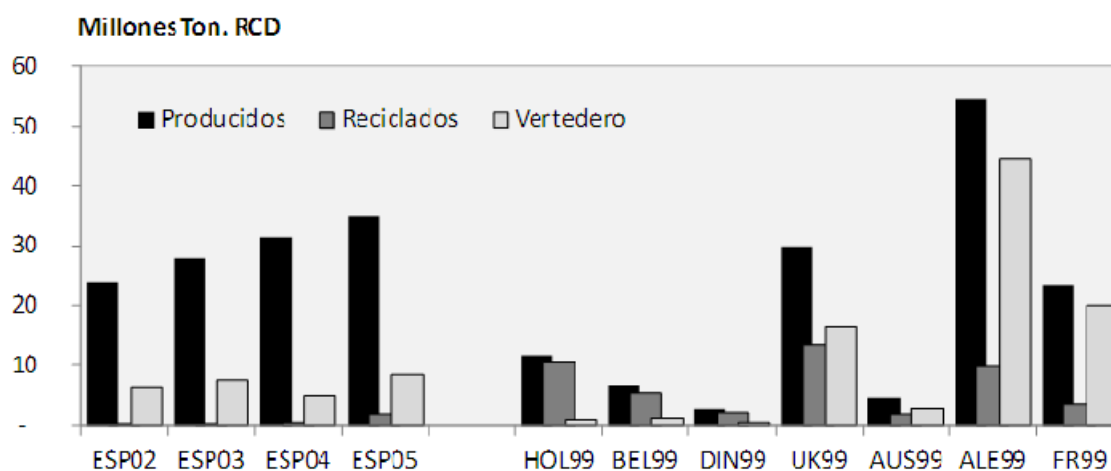


Figura 5. Producción y gestión de RCD en España (años 2002-2005) y en países de la UE (1999).
(Elaboración propia con datos del CEDEX).

Se estima que aproximadamente el 20-30% de las 300 millones de toneladas de RCD que se generan anualmente en Estados Unidos se está recuperando y reciclando (Lauritzen, 2004) (ver **Figura 5**). En la Unión Europea no hay fuentes precisas sobre reciclaje para todos los países miembros, aunque se estima que a finales de los años noventa se producían en la UE entre 175 y 300 millones de toneladas de RCD. La mayor parte de los países europeos ha fijado sus tasas de reciclaje de RCD objetivo entre el 50% y el 90% (Lauritzen, 2004; Meinhold, 2001). Por su parte, Holanda y Dinamarca ya han realizado importantes avances en sus programas de reciclado, llegando a porcentajes del 90-95% del total de RCD generados anualmente (Lauritzen, 2004). En concreto, a finales de los años noventa se cifraban en 15-20 millones las toneladas anuales de material secundario y residual que se reutilizan anualmente en Holanda (Zwan, 1997). En menor medida, el Reino Unido fijó como objetivo alcanzar un volumen de reciclaje de 55 millones de toneladas anuales para 2006 (Department of Environment, 1995), duplicando así con creces las 25 millones de toneladas recicladas en 1999 (Environment Agency, 2000).

Por tanto, se están desechando en mayor o menor medida como residuos numerosos elementos provenientes de las obras que poseen todavía capacidad de ser valorizados a través de distintos procesos que están siendo analizados por numerosos investigadores, entre otros López *et al.* (2007) o Guerra *et al.* (2009). El no aprovechamiento de estos elementos obliga a consumir recursos naturales, que de

otra manera serían prescindibles, acentuando más el efecto negativo de esta actividad sobre el medio ambiente.

La forma de reciclado más habitual de este material de demolición consiste en su incorporación, una vez molido, a un nuevo material de construcción, normalmente como árido en la mezcla de hormigones pobres. Este bajo nivel de reciclado obedece a varias causas, entre las que se encuentra el hecho de que los residuos de demolición de diversas tipologías constructivas pueden estar contaminados, y en ocasiones existe la duda de si el material se puede reciclar con garantías medioambientales para un uso posterior, con unas condiciones seguras para los operarios y usuarios de la nueva estructura.

I.2.4 TÉCNICAS ACTUALES DE DESCONTAMINACIÓN DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Hasta la fecha, las técnicas de descontaminación estudiadas para hormigones y materiales de base cemento se centran principalmente en el tratamiento de los residuos de construcción una vez demolida la estructura contaminada, en la técnica conocida como descontaminación *ex-situ* (Kim *et al.*, 2010, Yurchenko *et al.*, 2009). Una de las principales desventajas de este tipo de tratamiento es la inevitable dispersión de tóxicos y/o partículas radiactivas como consecuencia de la demolición de las estructuras (Napier *et al.*, 2011).

Por el contrario, el desarrollo de técnicas no destructivas de descontaminación *in situ* evita en gran medida esta dispersión, pues se centra en extraer los contaminantes de la estructura con el fin de que no sea necesaria su demolición, o en cualquier caso con carácter previo a esta.

Las técnicas *in situ* incluyen la retirada mecánica de una capa superficial combinada con la aplicación de solventes (Devgun *et al.*, 1990; Takano, 2003), lavado superficial con agentes quelantes (Oishi y Tanimoto, 2002) o con surfactantes (Severa y Knaijl, 1985), degradación microbiana de la superficie del material con retirada posterior del residuo semilíquido (Hamilton *et al.*, 1998), tratamiento térmico por plasma de la superficie y captura posterior del aerosol radiactivo generado (Morillon y Pilot, 1989), separación mecánica del hormigón una vez demolido (Cornelissen y Van Hulst, 1990), técnicas por microondas y láser (Krause y Helt, 1993; Savina *et al.*, 1999) o aplicación de campos eléctricos (DePaoli *et al.*, 1997; Castellote *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2010).

Sin embargo, ninguna de las técnicas mencionadas puede considerarse como satisfactoria con carácter universal. En concreto, una de las técnicas más aceptadas, las técnicas abrasivas, no resultan eficaces en los frecuentes casos en que la estructura de hormigón presenta grietas profundas y los llamados “hot spots” (Devgun *et al.* 1990). Además, lleva asociado el problema de la manipulación y almacenamiento del polvo radiactivo o tóxico resultante. La separación mecánica directa del hormigón contaminado ha mostrado eficiencias de extracción limitadas, no superiores al 70% (Bakiewicz y Reymer, 1990), y se emplea principalmente para hormigones con bajos niveles de radiación.

Por último, la descontaminación electrocinética o por aplicación de campos eléctricos se presenta como el método menos destructivo de los estudiados hasta la fecha, y a priori es adecuada incluso para los casos de hormigones altamente agrietados o con presencia de puntos de alta concentración de contaminantes. En cualquier caso, hasta el momento solo se ha estudiado a escala de laboratorio o escala piloto.

I.3 DESCONTAMINACIÓN DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Se describen a continuación los principales fenómenos de transporte de especies iónicas contaminantes que se establecen en el seno de materiales de elevada porosidad, así como su comportamiento bajo la acción de un campo eléctrico.

I.3.1 FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Cuando el hormigón armado empezó a utilizarse industrialmente a principio del siglo pasado, se pensó que se había encontrado un material de construcción que conjugaba todas las ventajas del acero y de un material pétreo, y que además no necesitaba mantenimiento. El hormigón mostraba tanta solidez y estabilidad como la piedra, y el acero quedaba protegido en su interior mediante esta barrera física y también gracias a la alcalinidad del cemento.

Sin embargo, la práctica demostró que el hormigón era susceptible de deterioro, tanto mediante procesos de degradación del propio hormigón como a través de la corrosión de sus armaduras. Este hecho llevó a hablar de la “vida útil” de las estructuras,

concepto generalmente ligado al de “durabilidad”, o estabilidad física y química de las fases que forman los materiales de construcción.

El hormigón en concreto, como principal representante de todos ellos, se puede ver afectado por distintos tipos de deterioro, pues resulta permeable tanto a gases como a líquidos. Tal permeabilidad se debe a la red de poros que se genera en su interior en su proceso de amasado y fraguado. Una vez curado el material, el agua conforma una red de canalículos y capilares que constituyen el camino de entrada a los agentes exteriores. Esta red porosa depende de la relación agua/cemento, de manera que aumenta con el grado de hidratación del material (Figura 6).

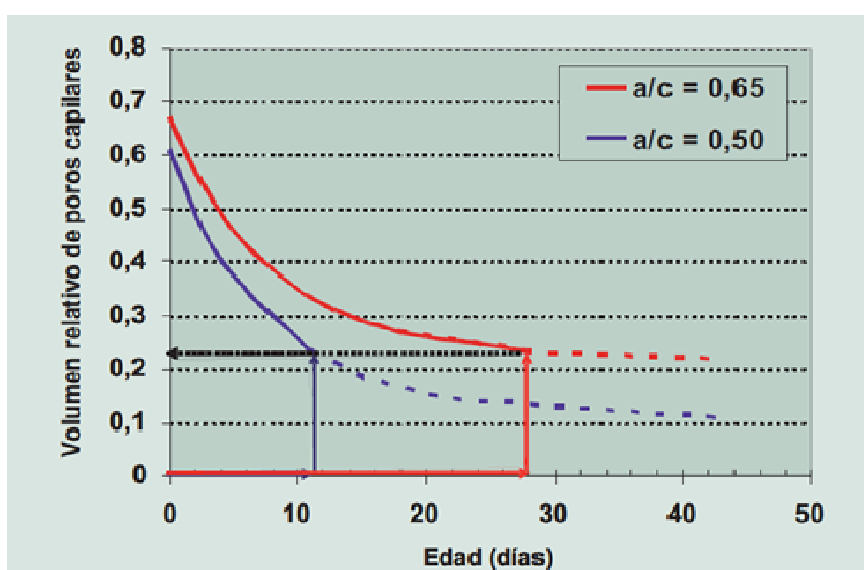


Figura 6. Valor porcentual ocupado por la porosidad capilar en pastas de cemento, como función del grado de hidratación (Fernández, 2009).

Hoy se sabe que los mecanismos por los que fundamentalmente los agentes agresivos pueden penetrar en el hormigón y, por extensión, en un material constructivo de alta porosidad, son tres: difusión, absorción y permeabilidad.

- La **difusión** se produce cuando hay una diferencia de concentración del elemento que difunde entre cualesquiera dos puntos.
- La **absorción capilar** es el transporte de líquido debido a la tensión superficial que actúa en los poros capilares. Por ello, los iones penetran en el material disueltos en el líquido que succiona la matriz. El líquido se eleva en el poro capilar en función de las características del líquido (viscosidad, densidad, tensión superficial) y del material sólido (microestructura).

- La **permeabilidad** tiene lugar cuando la fuerza impulsora es una diferencia de presión. Sería el caso de depósitos de agua, presas, etc.

Sin embargo, los agentes agresivos que se van a estudiar en este trabajo son en su mayor parte iones, por lo que, además de los anteriores, esto se pueden transportar también mediante otros dos mecanismos:

- **Migración.** Se produce cuando entre dos puntos de un electrolito existen diferencias de potencial electrostático, de manera que el campo resultante produce un flujo de cargas eléctricas.
- **Convección.** Si entre varias partes del electrolito existen diferencias de densidad o de temperatura, el líquido empieza a desplazarse, bien como conjunto o bien unas partes del mismo con respecto a otras.

Así, en función tanto de las condiciones ambientales como de las inherentes al material constructivo, el movimiento de los agentes agresivos que penetran puede tener lugar a través de diferentes mecanismos (RILEM TC-116, 1993).

Ante este planteamiento, se desprende la necesidad de realizar simplificaciones para poder abordar su caracterización respecto al transporte de especies a su través. Por eso, en el procedimiento experimental se ha tratado de limitar al máximo los mecanismos de transporte que aplican. Así, si se trabaja con probetas de material saturadas, es decir, con toda su red porosa llena de solución acuosa, se elimina el mecanismo de transporte por succión capilar, pudiéndose asimilar estas a un electrolito. Igualmente, si se trabaja en condiciones homogéneas de presión y temperatura, pueden despreciarse los fenómenos de convección en la fase acuosa de los poros de las probetas de material estudiadas (Castellote, 1997).

De esta forma, el transporte de materia a través de estos materiales se regirá por la ecuación de Nerst Plank, que considera el flujo iónico total en una solución como suma de tres términos: difusión, migración y convección (Bard y Faulkner, 1980). En estado estacionario, esta ecuación adopta la siguiente forma:

$$J_j = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j v_j \quad [1]$$

, donde:

∇ = vector operador gradiente

J_j = flujo de la especie j (mol/cm².s)

D_j = coeficiente de difusión de la especie j (cm²/s)

C_j = concentración de la especie j (mol/cm³)

Z_j = carga eléctrica de la especie j

F = número de Faraday (cal/V.eq)

R = constante de los gases (cal/mol.K)

T = temperatura absoluta (K)

Φ = diferencia de potencial electrostático (V)

V_j = velocidad forzada del ión (cm/s)

En los materiales estudiados en este trabajo, la red de poros desempeña un papel muy importante, que depende del fenómeno que se considere. Así, en los procesos de difusión, que a su vez define la dirección del fenómeno de migración eléctrica, el movimiento de los iones no es libre, sino que depende en gran medida de la conectividad de los poros del materia y la tortuosidad de la red (Pel *et al.*, 2010). Por su parte, en los procesos de convección, la estructura porosa de los materiales también define la dirección en que se desplaza el fluido.

En cualquier caso, para conocer mejor la naturaleza de los flujos que se establecen en los sistemas estudiados bajo la aplicación del campo eléctrico, se describen a continuación los principales mecanismos físico-químicos que participan en el proceso.

I.3.1.1 Difusión química

Si en las distintas regiones de un electrolito se establecen diferencias de concentración de las especies iónicas disueltas, el gradiente de concentración resultante producirá el flujo de las mismas. Este fenómeno se llama difusión.

Al igual que en la teoría cinética de los gases, los iones y moléculas en una disolución están en continuo movimiento, chocando entre ellas y cambiando su dirección. Esta actividad se denomina movimiento Browniano, y el análisis estadístico del problema lleva a determinar que es el origen del transporte por difusión, ya que este resulta del movimiento aleatorio de los iones, que se da en mayor medida en una dirección preferente.

La base de un proceso de difusión a nivel microscópico se encuentra en consideraciones termodinámicas. Como aplicación de la teoría cinética de los gases ideales, el movimiento de una partícula en una disolución puede expresarse en términos de su energía libre. En una disolución, la energía libre de Gibbs (G) de una especie j es equivalente a su potencial químico (μ_j), que se define como (Bockris y Reddy, 1974):

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right) \quad [2]$$

, donde n_j representa el número de moles de la especie j en la disolución. Además, el potencial químico de una especie puede calcularse de acuerdo a la expresión [3], donde μ_{jo} es el potencial químico estándar y a_j es el coeficiente de actividad, que representa las interacciones que tienen lugar en la disolución.

$$\mu_j = \mu_{jo} + RT \ln (a_j C_j) \quad [3]$$

Ya que el potencial químico es proporcional a la concentración, si entre dos puntos de una disolución existe diferente concentración, entre ellos existirá un gradiente de energía libre, que es la fuerza impulsora de la difusión. Por otra parte, el flujo de difusión (J_j) de una especie j puede expresarse según la ecuación:

$$J_j = -B C_j \nabla \mu_j \quad [4]$$

, donde B es una constante. Si se combinan ambas ecuaciones, y suponiendo un comportamiento ideal ($a_j = 1$), se llega a:

$$J_j = -BRT \nabla C_j \quad [5]$$

Se demuestra así que el flujo de difusión correspondiente al estado estacionario es proporcional al gradiente de concentración. Ya en 1855 se descubrió la existencia de tal proporcionalidad por procedimientos empíricos, expresándose la *primera Ley de Fick para la difusión en estado estacionario*:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad [6]$$

Igualando la ecuación fenomenológica [5] para flujo unidimensional y expresada en coordenadas rectangulares con la Ley de Fick, se obtiene que:

$$D = BRT \quad [7]$$

Así, para caracterizar los procesos de difusión, el parámetro fundamental es el *coeficiente de difusión* (D), que relaciona el flujo de difusión (iones por unidad de tiempo y área) correspondiente al estado estacionario (flujo constante en el tiempo) con el gradiente de la concentración del ión.

Como se verá más adelante, este coeficiente es un buen descriptor del comportamiento de los iones en la red de poros de los materiales estudiados, y será muy útil para caracterizar su facilidad de paso a través de las diferentes probetas fabricadas.

1.3.1.1.1 Definiciones de coeficientes de difusión

Cuando la difusión tiene lugar en disolución, el coeficiente de difusión es únicamente función de las especies que difunden y de las características de la disolución (naturaleza del disolvente y concentración iónica). El coeficiente de difusión que se mide en estas condiciones generalmente se denomina coeficiente de difusión libre en líquido y se representa como D .

Sin embargo, cuando la difusión tiene lugar a través de un medio poroso, la trayectoria de las partículas no solo se ve afectada por la presencia de otras partículas sino también por las características de la estructura porosa del material. Así, para medios porosos como morteros o ladrillos, es posible definir varios tipos de coeficientes de difusión, con lo que se debe ser muy riguroso al hablar de estos coeficientes e indicar siempre cuál se está considerando (Atkinson y Nickerson, 1984).

Si se considera un material inerte en el que las partículas que difunden no interaccionan con las superficies del sólido (lo que en la mayoría de los casos es una gran simplificación), el tratamiento del problema se lleva a cabo de la siguiente forma:

Cuando un líquido está confinado en una estructura porosa, se puede definir un *coeficiente de difusión en el líquido de los poros* D_p :

$$J = -D_p \frac{dC_l}{dx} \quad [8]$$

, donde:

J = Flujo de la especie por unidad de área de líquido ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

C_l = Concentración de la especie en el líquido (mol/cm^3)

D_p es menor que D debido, debido a la tortuosidad del medio poroso y al hecho de que el área de paso de los poros no es uniforme. Estas consideraciones llevan a la introducción de los términos de tortuosidad (τ_p) y constreñimiento (δ) para describir el medio. Así:

$$D_p = D \frac{\delta}{\tau_p^2} \quad [9]$$

Experimentalmente es más cómodo trabajar en términos de flujo medio por unidad de área de medio $\langle J \rangle$, lo que lleva a otro coeficiente de difusión, *coeficiente intrínseco o efectivo*, D_{ef} :

$$\langle J \rangle = -D_{ef} \frac{dC_l}{dx} \quad [10]$$

$$D_{ef} = D \frac{\delta \varepsilon}{\tau^2} \quad [11]$$

, siendo ε la fracción volumétrica de los poros.

Finalmente, si las partículas que difunden interaccionan con el sólido, hay que usar el *coeficiente de difusión aparente*, D_{ap} , dado por la expresión:

$$\langle J \rangle = -D_{ap} \frac{d\langle C \rangle}{dx} \quad [12]$$

, donde $\langle C \rangle$ es una media entre las fases sólida y líquida:

$$\langle C \rangle = \varepsilon C_l + (1 - \varepsilon) C_s \quad [13]$$

, siendo C_s la concentración de la especie en el sólido (mol/cm^3).

Por su propia definición, D_{ap} se ve influido por los fenómenos de adsorción y reacción química entre la especie que difunde y el medio:

$$D_{ap} = D \frac{\delta \varepsilon}{\tau^2 \alpha} \quad [14]$$

, donde :

$$\alpha = \varepsilon + (1 - \varepsilon) \frac{C_s}{C_l} \quad [15]$$

Por lo tanto, sustituyendo la ecuación [11] en la [14] se tiene que :

$$D_{ap} = \frac{D_{ef}}{\alpha} \quad [16]$$

Cabe destacar, finalmente, que mientras estas ecuaciones pueden emplearse de forma efectiva para describir medios porosos simples, su aplicación a los sistemas complejos como los materiales objeto de estudio en este trabajo es más problemática, y

generalmente menos exitosa (Scheidegger, 1963). En la mayoría de los casos, el valor del coeficiente de difusión no puede determinarse a partir de los parámetros microestructurales del sistemas de poros, de manera que es necesaria la determinación de su valor de forma experimental (Castellote, 1997).

I.3.1.2 Migración eléctrica

Si entre dos puntos de un electrolito existen diferencias de potencial electrostático, el campo eléctrico resultante ocasiona un flujo de cargas en el sentido del campo. Este fenómeno es el llamado *migración*.

Los iones migran hacia el electrodo de carga opuesta a la suya. La velocidad de migración neta, V_i , puede determinarse por superposición de tres componentes: $V_{i\infty}$, $V_{i,relajación}$ y $V_{i,electroforesis}$, como se ve en la siguiente ecuación (Kortum y Bockris, 1951):

$$V_i = V_{i\infty} + V_{i,relajación} + V_{i,electroforesis} \quad [17]$$

, donde V_i es la velocidad del ión i , y $V_{i,relajación}$ y $V_{i,electroforesis}$ los efectos de retardo causados por la distribución no uniforme de la densidad de carga alrededor del ión y la resistencia que ejercen los iones de signo contrario, respectivamente.

Estos efectos se producen por la atmósfera iónica de las disoluciones. Debido a las interacciones electrostáticas, en un periodo de tiempo determinado habrá más iones negativos que positivos en la región de un catión, y viceversa. Esta región de iones que transporta una densidad de iones de signo contrario al ión central se llama *atmósfera iónica*. El potencial de un ión depende, entonces, de su interacción con la atmósfera que lo envuelve.

Debye y Hückel (1923) calcularon el potencial ψ de un ión central con respecto al de su atmósfera iónica más cercana.

$$\psi = \frac{z_i e_0}{D_a} - \frac{z_i e_0}{D} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \quad [18]$$

, donde:

z_i = valencia del ión central

e_0 = carga electrónica

κ = parámetro de Debye–Huckel

D = constante dieléctrica del medio

a = distancia de los iones que forman la atmósfera iónica hasta el ión central

El primer término del lado derecho de la ecuación es el potencial en la superficie del ión, que es consecuencia solamente de su carga. El segundo término es dependiente de la concentración iónica, y es debido a la atmósfera iónica que rodea al propio ión central. La inversa de κ , o $1/\kappa$, es considerada como el espesor de la atmósfera iónica. Del mismo modo, como el espesor de la atmósfera iónica decrece si aumenta la concentración del fluido (κa aumenta), el potencial del ión central con respecto al de su alrededor, es decir su potencial eléctrico, disminuye.

Si se aplica un gradiente de potencial a una solución de un ión determinado, éste tenderá a migrar con una velocidad $V_{i\infty}$, determinada por su movilidad iónica característica, que depende de la presencia de otros iones. La atmósfera iónica, sin embargo, al tener carga de signo contrario al ión central, migrará en la dirección opuesta. El ión central viajará, por lo tanto, frente a un medio que se mueve en la dirección contraria, lo que ocasiona un efecto de retardo adicional para el ión. Este fenómeno se denomina *efecto electroforético* (Pamukcu y Wittle, 1994).

Otro factor que reduce la velocidad es el *efecto de relajación* (Onsager, 1927). Este fenómeno se produce como consecuencia del movimiento de los iones con respecto a la atmósfera iónica que los recubre. Ésta tiende a mantener una forma asimétrica, debido al lapso de tiempo que existe entre el movimiento del ión central y la respuesta de su atmósfera. Por esta razón, la densidad media de carga será menor delante del ión y mayor en su parte posterior. Este exceso de carga tras el ión induce un retardo en su movimiento electrostático. La medida en que los efectos electroforético y de relajación afectan a la velocidad de los iones es proporcional a la concentración iónica. Si ésta aumenta, la densidad de carga de la atmósfera iónica también lo hace, por lo que las fuerzas asociadas al retardo electroforético y de retardo aumentarán.

Dada la naturaleza de las matrices estudiadas, y en particular las de base cemento, con su compleja microestructura constituida por un entramado poroso con una fase acuosa rica en iones, éstas se comportan eléctricamente como un conductor en las condiciones de ensayo establecidas en este trabajo de investigación. De este modo, los iones confinados en el interior de los materiales responden a la presencia del campo eléctrico como si estuvieran en disolución. Así, los iones positivos o cationes se desplazan hacia el electrodo negativo o cátodo, mientras los iones negativos o aniones la hacen hacia el ánodo.

I.3.1.3 Electroósmosis

Puesto que las partículas de la fase dispersa de un medio poroso, bajo la influencia de un campo eléctrico, se mueven con respecto al medio de dispersión, en el caso en que se mantuvieran las partículas, la acción del campo eléctrico debería provocar el desplazamiento del medio de dispersión (Hedges, 1931).

Cuando se aplica una diferencia de potencial a un medio sólido poroso saturado, el líquido en él contenido migrará en una dirección determinada por la naturaleza del medio sólido y del líquido. En tal sistema de dos fases, la fase de mayor constante dieléctrica (D) estará cargada positivamente con respecto a la otra. Debido a su alta constante dieléctrica, las soluciones acuosas suelen migrar hacia el cátodo, mientras que las superficies de la fase sólida quedan cargadas negativamente (Kortum y Bockris, 1951). La carga de las fases sólidas queda compensada con la capa de líquido que las recubre, que tiene carga positiva. Según Stern (1924), en la superficie del sólido queda adsorbida una compacta capa de cationes solvatados, llamada capa Helmholtz.

Desde la superficie de las partículas del material hasta esta capa se produce una caída de potencial que es lineal con la distancia. Más allá de la capa Helmholtz se encuentra la capa difusa de iones, o capa Gouy, en la que la distribución de potencial viene descrita por la ecuación de Poisson–Boltzmann (Figura 7).

El inverso de lo que se conoce como parámetro de Debye–Hückel (κ) se considera el espesor de la capa difusa. El espesor de esta capa está indirectamente relacionado con la concentración iónica de la solución del suelo y la valencia de los iones que la forman.

Tanto la densidad de carga como la distribución de potencial en las capas de Helmholtz y de Gouy son diferentes. Si la densidad de carga en la superficie sólida es σ_0 y la de las capas de Helmholtz y Gouy son σ_1 y σ_2 , respectivamente, entonces:

$$\sigma_0 = \sigma_1 + \sigma_2 \quad [19]$$

Existe una carga neta asociada a la capa difusa, que interactuará con el campo eléctrico aplicado, ocasionando el movimiento del líquido por los capilares del medio poroso. En su camino hacia el cátodo, los cationes arrastran las moléculas de agua de su vecindad a lo largo del capilar.

El plano de fricción entre el fluido estacionario y el que está en movimiento está situado a una distancia δ en la cual el potencial es llamado potencial zeta (ζ). La ubicación exacta de este plano es objeto de debate (Hunter, 1981). En general, se considera que está situado cerca de la capa Helmholtz.

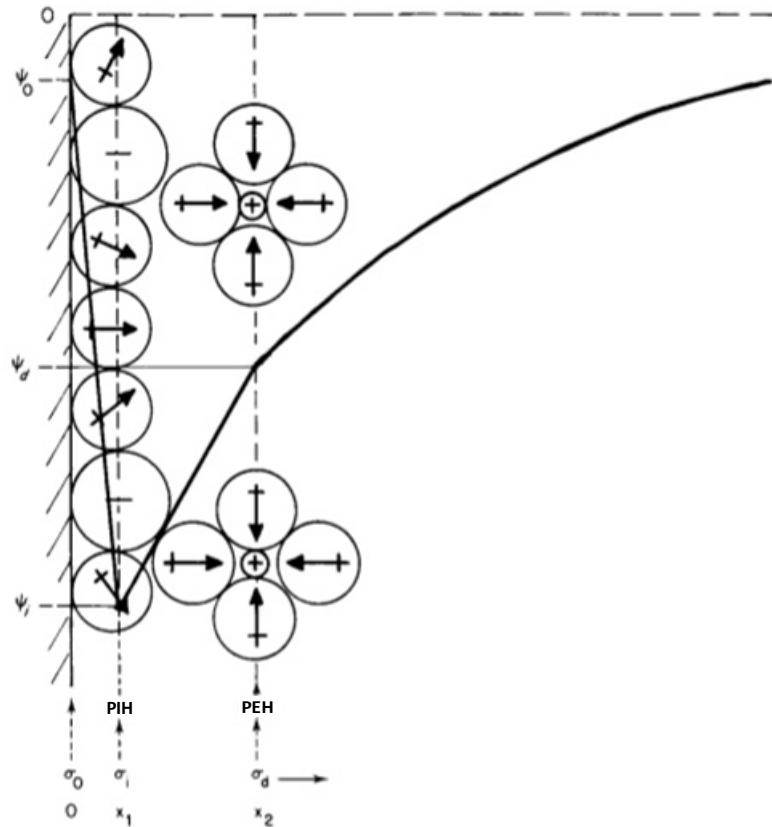


Figura 7. Representación esquemática de una distribución de potencial cerca de una superficie de carga negativa. PIH: Plano interior de Helmholtz; PEH: plano exterior de Helmholtz. (Modificado de Hunter, 1981).

Fueron Helmholtz y Smoluchowski los primeros científicos que propusieron una teoría sobre la velocidad electroosmótica de un fluido y el potencial zeta bajo un campo eléctrico aplicado (Acar y Alshawabkeh, 1993). Había nacido la teoría Helmholtz–Smoluchowski (H–S), hoy ampliamente conocida y aplicada con diversas correcciones. La conocida *ecuación de Smoluchowski*, que relaciona la movilidad electroosmótica del fluido con el potencial zeta, la viscosidad y la constante dieléctrica del mismo en la zona del plano de fricción, es:

$$\frac{v_{EO}}{F} = \frac{\epsilon_0 D \zeta}{\eta} \quad [20]$$

, donde:

u_{EO} = velocidad electroosmótica

F = campo eléctrico aplicado (=potencial/longitud; E/L)

ϵ_0 = permitividad del vacío ($8,854 \cdot 10^{-12}$ C/Vm)

D = constante dieléctrica del medio

η = viscosidad del medio

Dado que el potencial zeta es el potencial eléctrico que se da próximo a la superficie de los componentes sólidos del material poroso, cualquier cambio en la carga superficial de los mismos puede afectar tanto a la magnitud como al sentido de ζ , y por tanto al flujo electroosmótico [20]. La carga superficial de los materiales es, por lo tanto, una de las variables más importantes a considerar. En este sentido, Sposito (1984) demostró que cuando un suelo está en contacto con una disolución acuosa, la carga superficial de sus constituyentes no sólo depende de las sustituciones que tenga el mismo, sino también de la composición del líquido que se inyecte para la descontaminación, así como del pH. A este respecto, Lorenz (1969) mostró que el potencial zeta de la caolinita (de carga variable) es muy dependiente del pH (Figura 8).

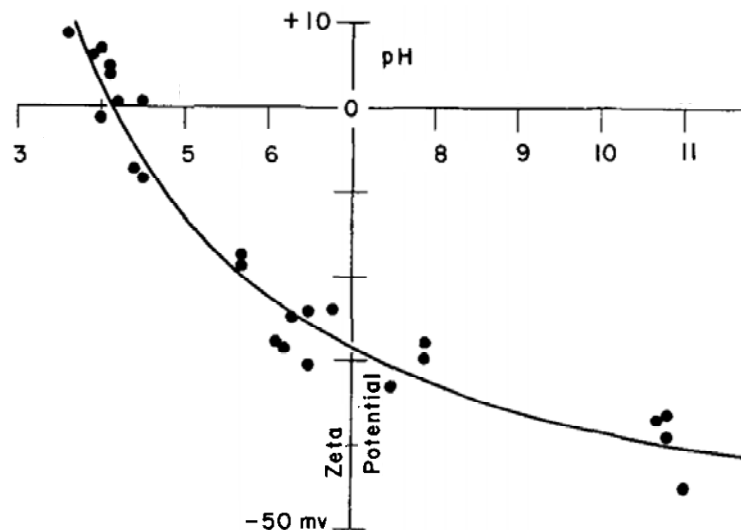


Figura 8. Variación del potencial ζ de la caolinita en función del pH.
(modificado de Lorenz, 1969).

Se ha demostrado experimental y analíticamente que el segundo miembro de la ecuación de Smoluchowski, la razón $\epsilon_0 D / \eta$, aumenta con la fuerza del campo eléctrico (Davies y Rideal, 1963). Por otra parte, Lyklema y Overbeek (1961) demostraron que la viscosidad del fluido en la capa difusa es directamente proporcional al cuadrado del gradiente del potencial eléctrico ($d\psi/dx$). Stigter (1964) observó que un pequeño aumento de la concentración electrolítica provocaba una considerable reducción del potencial ζ . Este hecho, unido a que la viscosidad del medio crece con la concentración (Speers y Tung, 1986), hace que la velocidad electroosmótica se reduzca sensiblemente ante un cambio de estas características.

Usando la ecuación de Poisson, el potencial ζ de una partícula esférica se expresa como:

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 Da} - \frac{q}{4\pi\epsilon_0 Da} \cdot \frac{\kappa}{1+\kappa a} \quad [21]$$

, donde a = radio de la partícula cargada y q = carga total en la doble capa.

Como indica la ecuación [21], si el espesor de la doble capa $1/\kappa$ disminuye (κa aumenta) como consecuencia, por ejemplo, de un aumento en la concentración del medio, el potencial ζ también desciende. Esto coincide con lo discutido anteriormente.

La *eficiencia de corriente*, o el volumen de flujo por cantidad de electricidad, viene dada por la siguiente ecuación, que es una modificación de la ecuación de Smoluchowski [20], en la que se introduce el concepto de conductancia superficial λ_s del capilar (Hunter, 1984):

$$\frac{V}{i} = \frac{-\epsilon_0 D \zeta}{\eta(\lambda_0 + 2\frac{\lambda_s}{r})} \quad [22]$$

, donde:

V = flujo

i = corriente eléctrica

r = radio del capilar

λ_0 = conductancia específica del líquido

λ_s = conductancia superficial de las paredes sólidas del capilar

Está demostrado que la eficiencia de corriente V/i disminuye con el aumento de la concentración iónica del fluido. Esto se puede explicar fácilmente por la ecuación [22], puesto que ζ y D/η decrecen y λ_0 aumenta cuando lo hace la concentración de los electrolitos. La conductancia superficial también varía con la concentración iónica. Si la concentración del fluido aumenta, la doble capa difusa se contrae hacia la superficie de las partículas sólidas, el plano de fracción se aleja de las mismas y la mayor parte de la carga queda compensada por la inmóvil capa de Helmholtz. Por lo tanto, la densidad de carga en la capa difusa desciende, y con ella también la conductancia superficial λ_s . Como resultado de esta reducida conductancia, la fracción de corriente que fluye ahora sobre la superficie del capilar es también menor.

Por el contrario, si la concentración iónica es pequeña, la doble capa difusa aumenta su grosor, y sus iones compensan gran parte de la carga del fluido. De este modo, la

conductancia superficial del capilar es ahora alta y también la fracción de corriente que se transmite por su superficie (Pamukcu y Wittle, 1994).

El significado de la conductancia superficial en el estudio del flujo electroosmótico y su relación con la migración de contaminantes fue estudiado por Khan *et al.* (1993), quienes propusieron una modificación al concepto de velocidad electroosmótica. En su teoría, el “verdadero flujo electroosmótico” es directamente proporcional a la corriente transportada por las superficies cargadas del suelo. Así, el potencial ζ usado en la teoría de Helmholtz–Smoluchowski [20], es reemplazado por una superficie de potencial constante ψ_d , que no varía con la concentración del fluido ni con el pH:

$$V_{eo} = \frac{\varepsilon_0 D \psi_d}{\eta} \frac{I_s R_s}{L} \quad [23]$$

, donde R_s = resistencia superficial del medio e I_s = corriente superficial del mismo.

Teniendo en cuenta que $\psi_d R_s$ es prácticamente constante para un gran abanico de concentraciones electrolíticas, la ecuación [24] puede reducirse a:

$$V_{eo} = K I_s \quad [24]$$

, donde $K = (\varepsilon_0 D \psi_d / \eta) R_s / L$ es constante.

Esto concuerda con las observaciones de Gray y Mitchell (1967) y las de Napier, quien ya en 1846 afirmó que *“la endósmosis (electroósmosis) medible parece ser mayor cuando la corriente tiene mayor dificultad para atravesar el medio, y cuando la descomposición (del agua) es menor”*. El “verdadero flujo electroosmótico” es grande cuando la relación entre la corriente superficial y la corriente electrolítica (corriente transportada por los iones del fluido) es grande. Esto sucede como consecuencia de la baja concentración del fluido.

La teoría modificada de Khan *et al.* hace especial énfasis sobre el hecho de que la conductancia superficial del medio sólido poroso es la principal variable para el flujo electroosmótico. El verdadero transporte de agua es aislado de la componente debida al arrastre producido por los iones que migran. En este sentido, el proceso electroosmótico depende de una propiedad inherente a la fase sólida, que es consecuencia de sustituciones isomórficas o adsorciones iónicas. Por lo tanto, según esta teoría, el flujo total de agua equivale a la suma del flujo electroosmótico y del flujo causado por el arrastre de los iones o micelas iónicas que migran bajo el campo eléctrico.

La teoría H-S encontró un gran interés en el estudio del movimiento de especies en medio acuoso a través de medios porosos, sobretodo en suelos y otros materiales naturales. Así, Gray y Mitchell (1967) mostraron experimentalmente que el flujo electroosmótico aumenta con el contenido en agua en la mayoría de suelos; sin embargo, desciende cuando aumenta la concentración del fluido que rellena los poros. Por lo tanto, se observan flujos electroosmóticos mayores en caolinita que, por ejemplo, en montmorillonita, para una misma concentración de los electrolitos. Khan *et al.*, (1993) propusieron una modificación a la idea del flujo electroosmótico. En su teoría, el flujo es directamente proporcional a la corriente que circula por la superficie de los constituyentes sólidos del suelo. El potencial zeta (ζ) usado en la ecuación de Smoluchowski [20] es reemplazado por un potencial de superficie que es invariable frente a los cambios en la concentración del electrolito. Los resultados obtenidos coinciden con los esperados según esta teoría.

A diferencia del flujo producido por un gradiente hidráulico, que se ve afectado por la textura del suelo y su macroestructura (Acar y Olivieri, 1989), el flujo electroosmótico bajo un potencial eléctrico depende principalmente de la porosidad y del potencial zeta, y es independiente de la distribución de los poros o la presencia de macroporos. La contribución relativa de la electroósmosis y de la migración iónica al transporte total de materia varía con el tipo de material poroso, contenido en agua, concentración del fluido y otras condiciones de procesamiento. El número de Peclet en el transporte de solutos es una medida de la contribución relativa de transporte de masa por advección frente a la difusión (Acar y Haider, 1990).

$$\lambda_e = \frac{J_j^m}{J_j^e} = \frac{u_j^*}{k_{eo}} \quad [25]$$

, donde:

J_j^m = flujo producido por electromigración

J_j^e = flujo por electroósmosis

u_j^* = movilidad iónica efectiva

k_{eo} = permeabilidad electroosmótica

λ_e define, por tanto, la contribución relativa del flujo de masa por migración con respecto al flujo por electroósmosis.

A este respecto, Ballou (1955) describió valores de k_{eo} superiores a $1,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para una muestra de caolinita rica en sodio y 92% de humedad. También hay en la

bibliografía valores máximos de k_{eo} de 10^{-5} cm²/Vs (Hamed, 1990; Hamed *et al.*, 1991) para suelos arcillosos contaminados por plomo, cadmio y cromo.

Sin embargo, a medida que transcurre el proceso de tratamiento, el avance del frente ácido del ánodo al cátodo provoca un descenso en k_{eo} , que lleva asociado el aumento de la conductividad eléctrica del ánodo y el correspondiente descenso del potencial zeta ζ (Hamed *et al.*, 1991). Por esto, el flujo electroosmótico hacia el cátodo disminuye, haciendo que el transporte de masa por migración llegue a ser uno o dos órdenes de magnitud superior al producido por advección.

I.3.1.4 Electroforesis

La electroforesis es la migración de partículas coloidales cargadas en un sistema sólido-líquido. En un sistema compacto y poroso, la electroforesis sería de poca importancia puesto que la fase sólida no puede moverse. En el caso de algunos medios menos compactos como suelos o sedimentos, sin embargo, la electroforesis puede intervenir en el proceso de descontaminación si los coloides que migran llevan adsorbidas las especies químicas de interés.

Una contribución importante del movimiento electroforético al transporte de contaminantes puede ocurrir cuando éstos se encuentran en forma de electrolitos coloidales o micelas iónicas (Pamukcu y Wittle, 1994). Los coloides que están formados por grupos ionizables unidos a grandes moléculas orgánicas, macromoléculas y agregados de iones pertenecen a una clase de sustancias conocidas como electrolitos coloidales o micelas iónicas. Las micelas iónicas se forman por la unión de partículas del mismo signo cuando las fuerzas de atracción son mayores que las de repulsión coulombiana (Kortum y Bockris, 1951).

La formación de micelas está producida por el aumento en la concentración de grupos con capacidad de agregarse. Las micelas iónicas a menudo transportan una elevada carga debido al gran número de iones que contienen. Esta alta carga aumenta su movilidad por encima de la de los iones normales. Aunque son grandes en tamaño, el aumento de movilidad producido por su alta carga es superior al freno que les ocasionan las fuerzas de fricción con el medio sólido. Por lo tanto, las micelas iónicas a menudo exhiben alta conductancia en disolución. Por lo general la conductancia aumenta con la concentración, debido al aumento de carga que lleva asociado.

Las micelas iónicas o electrolitos coloidales también desarrollan una doble capa eléctrica en su superficie. Si el potencial electrocinético es bajo, el movimiento de la partícula se puede describir por la ecuación de Smoluchowski [20]. Para valores

mayores de potencial, los efectos del retardo electroforético y relajación deberían ser considerados.

Hay que destacar, sin embargo, que esos efectos sólo pueden ser considerados para micelas iónicas y electrolitos coloidales en soluciones diluidas. A altas concentraciones, la doble capa que rodea las micelas se contrae, por lo que el cociente entre radio de partícula y espesor de la capa difusa (κa) aumenta. Esta reducción de espesor produce una importante compensación de la carga de la micela, de modo que a pequeñas distancias la repulsión electrostática es pequeña.

Como resultado, las micelas tienden a coagular, y su movilidad disminuye. Una solución numérica propuesta por O'Brien y White (1978) muestra la variación de movilidad electroforética con el potencial zeta (ζ). Ellos sostienen que para valores altos de κa ($\kappa a > 3$), un aumento del potencial más allá de un valor límite produce una movilidad reducida de las micelas iónicas y electrolitos coloidales.

I.3.2 DESCONTAMINACIÓN ELECTROKINÉTICA

Los mecanismos de transporte que se engloban bajo el concepto de descontaminación electrokinética, mal referida a menudo como “electrorremediación” (del inglés, *electroremediation* o *electroreclamation*), que aúnan en diversa proporción los mecanismos físico-químicos descritos hasta ahora, han mostrado un considerable interés en multitud de procesos de descontaminación.

Tuvieron su primera gran aplicación en temas relacionados con la restauración de suelos (Mitchell, 1986; Acar y Gale, 1986; Acar *et al.*, 1989; Renaud y Probst, 1987; Steude *et al.*, 1989), principalmente la desviación de plumas de contaminación y la separación o eliminación de contaminantes de diversa naturaleza. Sin embargo, en los últimos años su uso se ha extendido a otros medios porosos como sedimentos, cenizas, lodos o más recientemente hormigones (Tabla 4).

Este interés radica principalmente en su bajo coste operacional y en su potencial aplicabilidad a una gran variedad de contaminantes. El coste es menor que el de la mayoría de procesos de descontaminación comunes (vitrificación, ventilación, lavado, etc.), dado que el requerimiento energético no es muy elevado (se utilizan corrientes del orden de miliamperios por centímetro cuadrado de área de electrodo) y no se necesita una gran instalación suplementaria aparte de los electrodos.

Tabla 4. Algunos trabajos previos en descontaminación de suelos y otros materiales porosos mediante la aplicación de campos eléctricos.

Tipo de contaminante	Investigadores	Material	Contaminantes	Duración del test (h)	Eficiencia (%)
Inorgánicos	Feijoo <i>et al.</i> , 2015	granito	sales	150	90
	Yoo <i>et al.</i> , 2015	sedimentos	Cu, Pb, Zn	200	8-65
	Pedersen <i>et al.</i> , 2005	cenizas	Cu, Pb, Zn, Cu, Cr	1.680	20-90
	Eykholt y Daniel, 1994	caolinita	Cu	408–1.152	-
	Pamukcu y Wittle, 1992	caolinita	Cd, Co, Ni, Sr	24–48	17 –95
	Lindgren <i>et al.</i> , 1992	arena	Cr	1,5–20,5	-
	Hamed <i>et al.</i> , 1991	caolinita	Pb	100–1.285	75–95
Orgánicos	Rozas y Castellote, 2015	sedimentos	combustibles	400	5-92
	Saichek y Reddy, 2003	caolinita	fenantreno	1.440	-
	Hicks y Tondorf, 1994	caolinita	fenol, ac. acético	960–2.400	95
	Acar <i>et al.</i> , 1992	caolinita	fenol	78–144	85–95
	Bruell <i>et al.</i> , 1992	caolinita	benceno, TCE, tolueno, m-xileno, hexano, isooctano	48–600	7–27
Radionucleidos	Kim <i>et al.</i> , 2010	hormigón	Cs, Co	480	100
	Popov <i>et al.</i> , 2008	hormigón	U, Th, Co, Sr, Cs	8	38-100
	Frizon <i>et al.</i> , 2005	mortero	Cs	700	63-90
	Acar <i>et al.</i> , 1993	caolinita	U, Th	520	95

La base de la descontaminación electrocinética es la generación de un flujo de partículas, provocado por la aplicación de un campo eléctrico, hacia dos electrodos insertados en el material contaminado (Figura 9). Este fenómeno comprende principalmente tres de los mecanismos descritos con anterioridad: electroósmosis

(movimiento de agua), electroforesis (partículas) y migración eléctrica (iones y moléculas cargadas).

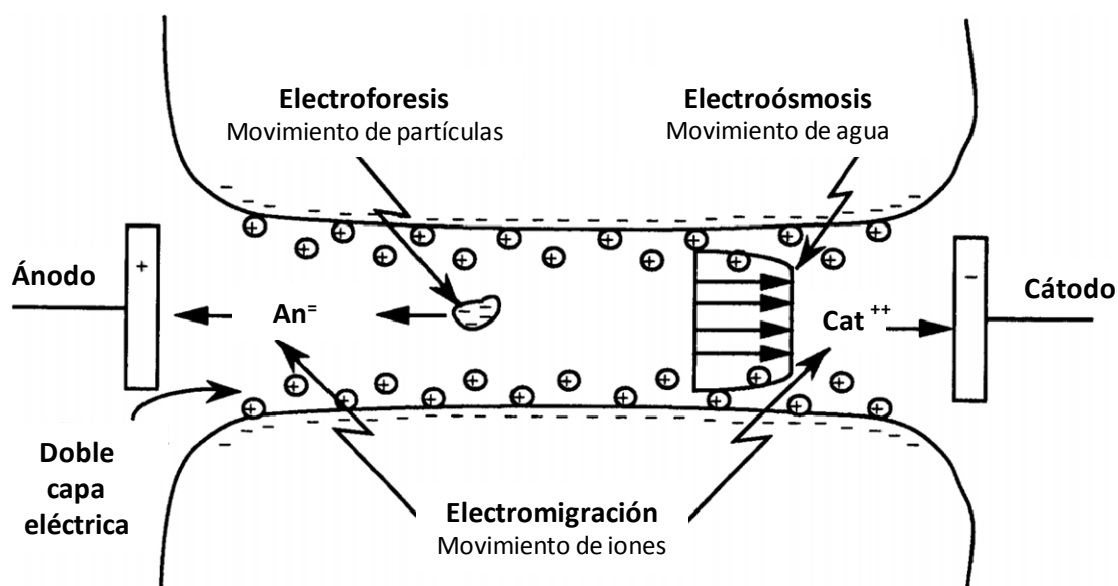


Figura 9. Esquema del movimiento de agua, partículas e iones durante el proceso de descontaminación electrocinética de medios porosos (adaptado de Mattson y Lindgren, 1994).

La *migración iónica* describe el movimiento de especies iónicas hacia su electrodo de signo contrario. En el caso de contaminación por metales pesados, la mayoría de ellos, cargados positivamente en las condiciones más comunes de operación, se desplazan hacia el cátodo, salvo en el caso de ciertas especies como selenio, arsénico y cromo, que forman especies aniónicas y fluyen hacia el ánodo. El transporte de contaminantes por este proceso es en la práctica uno o dos órdenes de magnitud superior al producido por los otros mecanismos, por lo que se considera el más importante de todos ellos.

La *electroósmosis*, por su parte, es el movimiento del fluido que rellena los poros del material tratado hacia uno de los electrodos del sistema. Las cargas eléctricas que recubren la superficie de los constituyentes de la red porosa para mantener la neutralidad eléctrica del medio son atraídas hacia el electrodo de signo contrario. Este movimiento de iones se transmite a las moléculas de agua que forman sus complejos de solvatación, por medio de fuerzas viscosas (Eykholt, 1992). Por ejemplo, en un suelo a un pH típico, los coloides están cargados negativamente y estarán rodeados de cationes y moléculas de carga positiva, por lo que el sentido del flujo electroosmótico será hacia el cátodo.

Por último, a los fenómenos ya mencionados se suma el de la *difusión*. Si en las distintas regiones de un electrolito hay diferencias de concentración de los iones en solución, el gradiente de concentración resultante producirá un flujo de iones. Sin embargo, se ha comprobado que, si bien este proceso es muy frecuente en episodios de contaminación, su magnitud es muy pequeña frente a los anteriormente citados (Acar y Alshawabkeh, 1993).

Todos estos procesos pueden ser utilizados para restaurar *in situ* medios contaminados sin necesidad de excavación en el caso de suelos o sedimentos, o sin alterar la estructura interna en cualquier caso. La **Figura 10** presenta un diagrama esquemático del transporte de agua, partículas y contaminantes en un medio poroso, bajo condiciones de corriente eléctrica y potencial constantes. Inicialmente, la diferencia de potencial eléctrico generada se distribuye linealmente a través del suelo. Sin embargo, la compleja y dinámica sucesión de reacciones químicas que suceden en el mismo produce variaciones en esa diferencia de potencial, en el tiempo y en el espacio. Concretamente, se genera un frente ácido en el ánodo por reacciones de electrólisis. El correspondiente frente básico aparece en la región catódica. El frente ácido atravesará todo el material, debido a los gradientes químicos y eléctricos que se le imponen, hasta llegar a neutralizar el frente básico, que se ha desplazado ligeramente hacia el ánodo.

Acar *et al.* (1990) desarrollaron un modelo analítico para predecir el desarrollo de esas distribuciones ácido-base que ocurren durante el proceso de descontaminación electrocinética. Estos autores proponían que el movimiento del frente ácido por migración (potencial eléctrico), difusión (potencial químico) y convección (potencial hidráulico) causa la desorción de cationes y otras especies de la superficie sólida del material en su red porosa, y facilita su liberación al medio fluido. Este fenómeno, junto con el mecanismo de electroósmosis operante, constituye la base para eliminar contaminantes del medio.

Paralelamente, numerosos investigadores pusieron de manifiesto la efectividad del proceso a escala de laboratorio (Bruell *et al.*, 1992; Hamed *et al.*, 1991; Pamukcu y Wittle, 1992; Shapiro y Probstein, 1993; Tarman, 1992; Muralidhara, 1990; Li *et al.*, 2000). En la mayor parte de los casos se mostraba la importancia de comprender con exactitud los procesos transitorios que se generan por la aplicación del campo eléctrico en el medio contaminado. Estos procesos incluyen interacciones físicas y químicas entre diferentes componentes del material y los contaminantes, así como variaciones en la superficie del mismo, y especiación de los contaminantes. Sin embargo, otros estudios mostraban que la eficacia del proceso dependía más del tipo de contaminante que del tipo de medio contaminado (Shapiro y Probstein, 1993; Tarman, 1992).

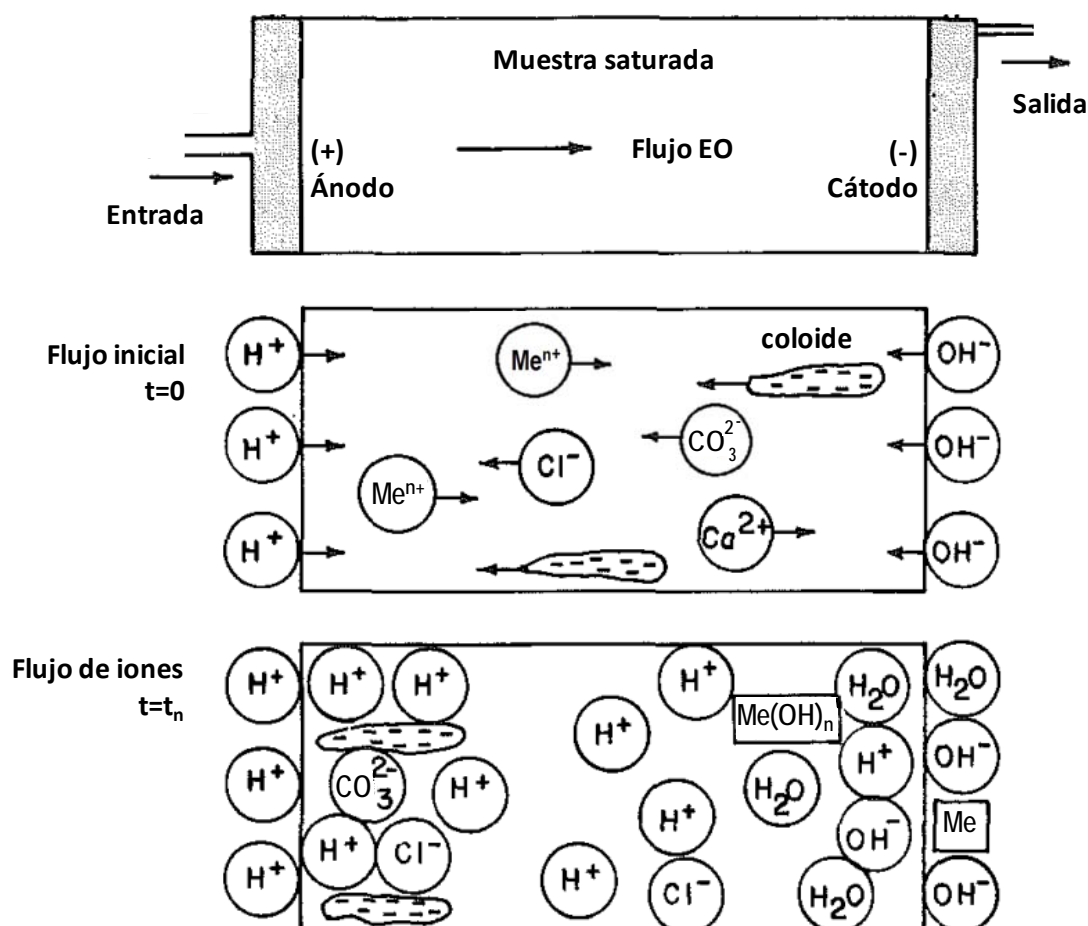


Figura 10. Flujo de iones y agua durante el proceso electrocinético (adaptado de Hamed *et al.*, 1991)

En general, los trabajos de laboratorio sobre descontaminación electrocinética pueden clasificarse en dos categorías. Por un lado, ensayos de corta duración (24 a 48 horas) realizados sobre muestras contaminadas, en los que se observa el ritmo de migración de cada contaminante. La información resultante de este tipo de ensayos es lo bastante simple para comparar las eficiencias de eliminación de diferentes especies orgánicas o metálicas. En el segundo grupo de estudios, el proceso electrocinético es potenciado por diversos métodos físicos o químicos con el fin de observar en qué medida éstos contribuyen a hacer más eficiente la técnica en casos más complejos de descontaminación. Entre los mecanismos físicos de potenciación más estudiados están la aplicación de calor, uso de altas frecuencias, ondas sísmicas de poca amplitud (Muralidhara, 1990), y ondas sonoras (Apatoczky, 1992). Entre los de tipo químico destacan el control del pH en la zona de los electrodos (Lingren *et al.*, 1992); inyección de agentes complejantes o surfactantes (Lageman, 1989); y el uso de electrodos embebidos en una matriz absorbente y separados del medio por membranas de intercambio iónico (Li *et al.*, 1997; Li y Neretnieks, 1998; Li y Li, 2000). También se han

realizado estudios en suelos no saturados, donde la descontaminación se realiza casi sin transporte de agua a través del suelo (Lingren *et al.*, 1992).

I.3.2.1 Reacciones de electrólisis

Antes de la aplicación de un campo externo, en un electrolito se cumple la condición de electroneutralidad, es decir, la carga neta en cualquier volumen macroscópico de disolución es cero, ya que la carga total debida a los iones positivos es igual a la de los negativos.

Como consecuencia del campo eléctrico, el desplazamiento de los iones tiende a que se produzca una separación de cargas en el espacio que trata de romper la electroneutralidad, lo que, en caso de producirse, llevaría a una detención del desplazamiento de los iones en un tiempo breve. La solución a esta aparente paradoja radica en el hecho de que, para que fluya una corriente en el circuito es necesario que los iones cedan o tomen electrones de los electrodos, lo que conduce a forzar las reacciones electródicas, es decir, cambios químicos. De este modo, un sistema que contiene dos electrodos, una fuente de corriente y un medio poroso saturado entre ellos se comporta como una celda electrolítica (Figura 11).

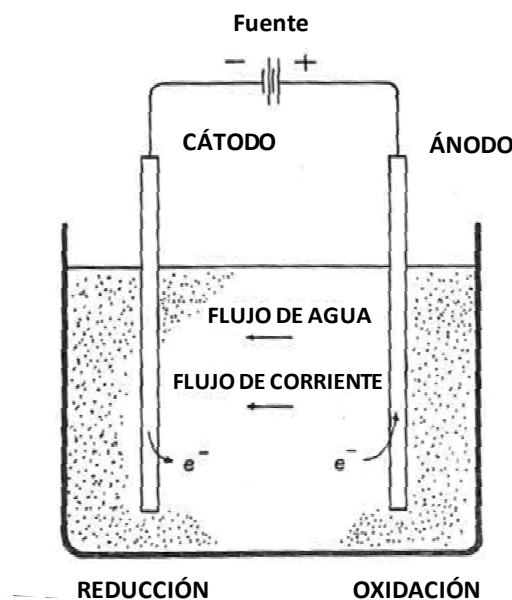
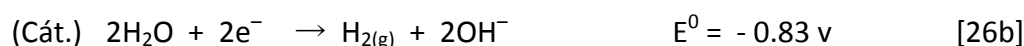
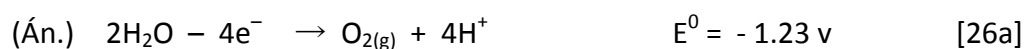


Figura 11. Establecimiento de una celda electroquímica en un material poroso contaminado (Modificado de Segall y Bruell, 1992).

Por convención, en este tipo de sistemas se considera el cátodo como negativo y el ánodo positivo; el flujo de corriente se produce desde el ánodo hasta el cátodo, en sentido opuesto al flujo de electrones.

Cuando se aporta energía eléctrica a una celda electrolítica, es posible que se produzcan reacciones red/ox no espontáneas (Masterton y Slowinski, 1977). La fuente de energía funciona como una bomba que arranca los electrones del ánodo y los cede al cátodo. Para mantener la neutralidad eléctrica, tienen lugar reacciones red/ox. Los iones o moléculas que reciben electrones en el cátodo se reducen, mientras que en el ánodo los electrones se liberan de iones o moléculas que se oxidan.

Si el proceso electrocinético no está controlado externamente por adición de especies ajenas al mismo, la aplicación de corriente eléctrica a través de electrodos inmersos en agua resulta en una oxidación en el ánodo, que genera un frente ácido, y una reducción en el cátodo, que produce un frente básico:



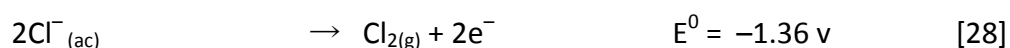
, donde E^0 es el potencial electroquímico estándar de reducción.

Pueden existir también reacciones secundarias, dependiendo de la concentración de las especies presentes, por ejemplo:



En concreto, los metales pueden precipitar como óxidos, hidróxidos o carbonatos, en función de las especies presentes en el agua y el pH. Estas reacciones de precipitación ocurren alrededor del cátodo (Gray y Schlocker, 1969).

Si hay gran presencia de cloruros, puede producirse gas cloro en el ánodo (Segall y Bruell, 1992):



El voltaje mínimo necesario para que se produzca la electrólisis de una especie química en solución acuosa está determinado por la suma de los potenciales estándar de las semireacciones correspondientes. Sin embargo hacen falta potenciales superiores para salvar la polarización que se produce en los electrodos. Estos sobrepotenciales varían con el tiempo y dependen del material de los electrodos.

El tipo de reacciones de electrólisis que tienen lugar en los electrodos depende de la disponibilidad de las especies químicas y del potencial electroquímico de estas reacciones. Aunque algunas otras reacciones secundarias podrían producirse en el cátodo dados sus reducidos potenciales electroquímicos, las semirreacciones de reducción del agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) dominan desde las primeras etapas del proceso.

En las etapas iniciales del proceso electrocinético, las reacciones de electrolisis descritas anteriormente producirán un medio ácido en el ánodo y básico en el cátodo. El pH descenderá en el ánodo por debajo de 2 y aumentará en el cátodo por encima de 12 dependiendo de la corriente total aplicada (Acar *et al.*, 1990). El frente ácido avanzará hacia el cátodo por diversos mecanismos que incluyen migración, convección y difusión (Alshawabkeh y Acar, 1992). A menos que el transporte de este frente ácido se vea retardado por una capacidad tampón del material poroso objeto del tratamiento, la química del proceso estará dominada por el ión hidrógeno.

I.3.2.2 Tratamientos potenciadores del método electrocinético

I.3.2.2.1 Membranas selectivas

Acar y Alshawabkeh (1993) y otros autores (Li *et al.*, 1997; Li y Neretnieks, 1998; Li y Li, 2000) comprobaron que la región alcalina que se forma en torno al cátodo es el principal obstáculo para eliminar metales pesados en suelos. Sin embargo, otros estudios experimentales más recientes muestran que es posible superar esa dificultad derivada del pH instalando una membrana selectiva de cationes justo antes del cátodo, sumergida en un tanque que contiene una disolución conductiva que simula las condiciones del agua subterránea, entre el cátodo y el suelo a descontaminar (Figura 12) (Li *et al.*, 1997; Li y Neretnieks, 1998; Li y Li, 2000; Mohamed, 2002).

La membrana selectiva sólo permite el paso de cationes hacia el cátodo, pero no la salida de aniones procedentes de éste. Por esta razón, la mayoría de los iones hidroxilo generados en la reducción catódica del agua permanecen en el lado catódico de la membrana. Por el contrario, los iones hidrógeno provenientes del ánodo sí pueden atravesarla. Dado que el frente básico no puede traspasar la membrana, el principal cambio de pH en la zona de tratamiento ocurre cerca de ella.

Tras numerosos experimentos, se ha observado que cuanto menor es el volumen de solución conductiva instalado en el suelo, mayor será el pH del mismo, y mayor fuga de aniones (OH^-) habrá a través de la membrana (Li *et al.*, 1997; Li y Neretnieks, 1998; Li y Li, 2000).

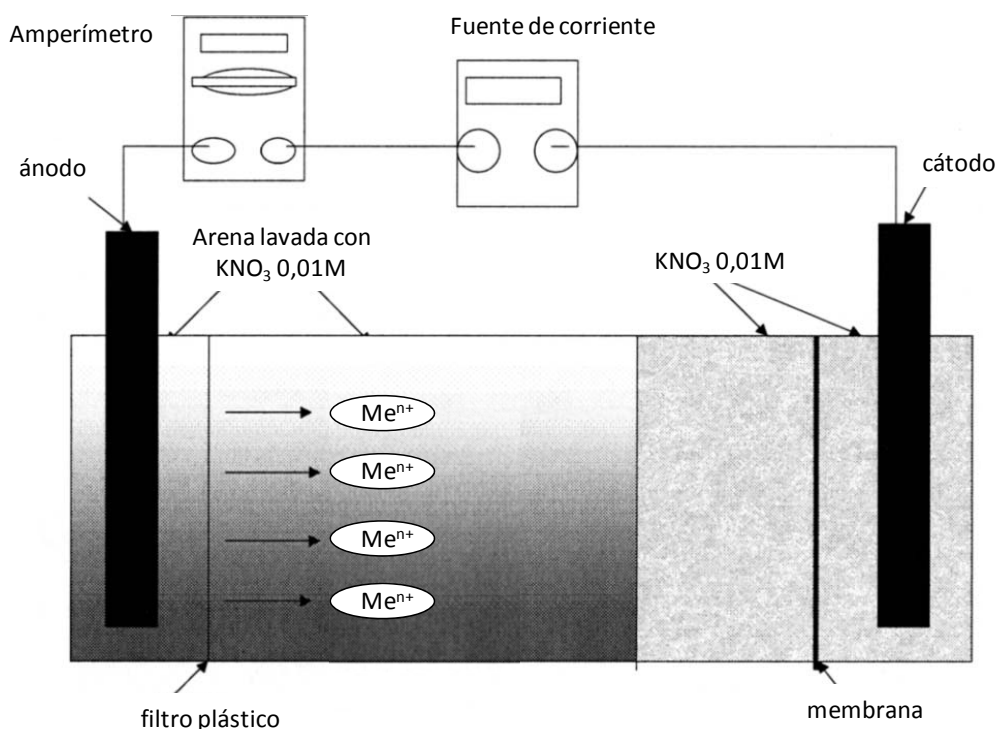


Figura 12. Celda electrocinética con membrana selectiva de cationes (adaptado de Li y Neretnieks, 1998).

1.3.2.2.2 Acondicionamiento de electrodos

Reddy y Parupudi (1997) observaron que ciertos materiales de alta capacidad tampón provocan condiciones alcalinas durante el proceso de descontaminación electrocinética, lo que provoca la precipitación de metales pesados. En efecto, parece que tanto la capacidad de intercambio iónico como la capacidad tampón del material dificultan o incluso impiden la migración iónica, que es uno de los principales procesos de la descontaminación electrocinética, porque la mayoría de metales pesados precipitan o se adsorben.

Por esta razón, hay varios autores que proponen un “tratamiento anódico”, que no es más que la inyección en el ánodo de una solución ácida que, al migrar hacia el electrodo opuesto por electroósmosis, evita la alcalinización del medio, y con ello la disolución de los metales pesados presentes en el mismo. Estos contaminantes se extraen más fácilmente a pH ácidos. Sin embargo, el frente ácido que se genera en el ánodo ya suele tener un pH cercano a 2. Si se introdujera en el material tratado una solución aún más ácida podría destruirse la estructura del mismo y quedar inservible para un uso posterior. Para evitar ese problema, puede utilizarse un agente tampón ligeramente ácido como el acetato sódico (Tessier *et al.*, 1979).

De hecho, hay numerosos estudios que se centran casi exclusivamente en investigar en qué medida una disolución que se introduzca en uno o ambos electrodos puede afectar al flujo electroosmótico y a la eliminación de contaminantes del medio. En concreto, Acar *et al.* (1993) recomendaban el uso de diferentes técnicas para evitar la precipitación en la zona catódica. En resumen, son las siguientes:

- preferiblemente, la conductividad no debe aumentar sustancialmente, para evitar el descenso del transporte por electroósmosis.
- la reacción catódica debería neutralizarse para impedir la generación de un frente básico que se propague por el suelo hacia el ánodo.
- si se utiliza alguna especie química, el precipitado del metal que se produzca debería ser perfectamente soluble en el rango de pH a que se trabaje.
- no se deben utilizar especies químicas que aumenten aún más el problema de toxicidad del material contaminado.
- la eficiencia (energética) del proceso debe ser similar.

Acar (1993) proponía la neutralización de la reacción catódica añadiendo un ácido que forme una sal soluble con los iones que se transportan. Este ácido puede ser ácido clorhídrico a bajas concentraciones. Sin embargo, esto puede ocasionar la formación de cloro gas en el ánodo, por lo que se prefiere la utilización de ácido acético, que es inocuo, y la mayoría de las sales que puede formar son muy solubles.

También se ha considerado la posibilidad de acondicionar la región anódica (Acar y Alshawabkeh, 1993; Shapiro y Probst, 1993; Schultz, 1997; Saichek y Reddy, 2003), con hidróxido cálcico, ácido cítrico o hidróxido sódico. El hecho de que se transporte un frente tan rico en iones H^+ hacia el cátodo puede dificultar el transporte de las especies de real interés. Por otro lado, las condiciones ácidas del ánodo pueden ocasionar la disolución y liberación al medio fluido de sílice, aluminio y metales que integran la estructura primaria y de los materiales que se pretende descontaminar.

Eykholt y Daniel (1994) consideraron el impacto que tiene la presencia del ion citrato sobre el flujo electroosmótico, en un material rico en caolinita. Pero las conclusiones que obtuvieron no fueron muy esperanzadoras. El efecto de la adición de citrato depende de si se introduce en el ánodo, en el cátodo y/o inicialmente en el resto del sistema (Figura 13). Si se añade sólo en el ánodo, el flujo aumenta considerablemente y se mantiene durante todo el tiempo que dura el ensayo. Sin embargo, si se añade en el cátodo o en ambos electrodos, el flujo se reduce en gran medida. Esto pone de manifiesto la gran dependencia del potencial ζ frente al pH del material tratado.

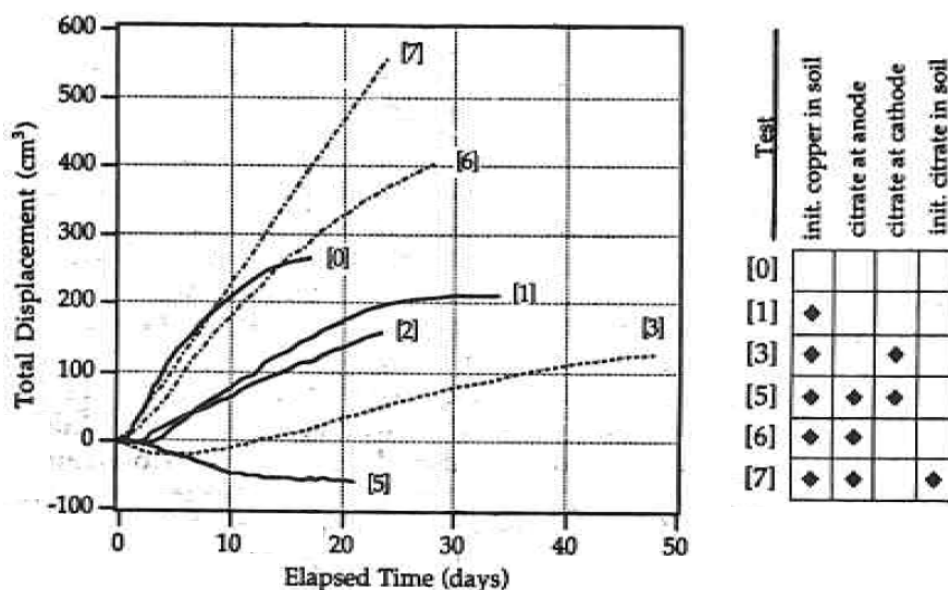


Figura 13. Efecto de la adición de ácido cítrico en diferentes condiciones y su efecto sobre el flujo electroosmótico resultante en un ensayo de descontaminación electrocinética (Eykholt y Daniel, 1994).

En efecto, el cítrico es uno de los ácidos débiles y orgánicos que se emplean con más frecuencia en experiencias de descontaminación por metales en diversos medios. Forma complejos mono, bi o polinucleares, y bi-, tri- o multidentados, dependiendo del tipo de ión metálico con que interactúe. Por ejemplo, algunos metales como el hierro o níquel forman complejos mononucleares bidentados, con dos grupos carboxilo de la molécula de ácido cítrico. Cobre, cadmio o plomo, por ejemplo, forman complejos tridentados mononucleares (Francis, 1992). El ácido cítrico es un agente relativamente barato, de manipulación sencilla y tiene una afinidad relativamente baja por elementos alcalinos (Ca, K y Mg), por lo que su uso en descontaminación de suelos es muy extendido (Bassi *et al.*, 2000).

Paralelamente, en ensayos realizados con materiales de base cemento, se ha demostrado que la presencia de EDTA y ácido cítrico a la matriz de cemento puede revertir la carga superficial del hormigón (Popov *et al.* 2007).

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) es uno de los agentes quelantes más empleados en investigación debido a la potente atracción que ejerce sobre diferentes metales pesados (Chaiyaraksa y Sriwiriyanuphap, 2004; Sun *et al.*, 2001; Barona *et al.*, 2001). Presenta la ventaja de que retira gran cantidad de contaminantes sin producir apenas impacto en sus propiedades en comparación con otros agentes extractantes, además de ser fácilmente biodegradable por microorganismos (Hong *et al.*, 1999) y no acidificar en gran medida el medio estudiado. Sin embargo, el EDTA introduce el problema de que puede establecer también fuertes interacciones con los

constituyentes del material, ya sea suelo o de base cemento, principalmente por aquellos ricos en Al, Ca, Fe y Mn, de manera que reduce su disponibilidad para secuestrar los contaminantes objeto de estudio. Por último, es bastante barato en comparación con otros agentes, lo que adquiere mayor importancia si se consideran los grandes volúmenes de material que normalmente se plantean para ser tratados con técnicas electrocinéticas (Barona *et al.*, 2001).

En menor medida se han realizado estudios con ácidos más fuertes, de tipo inorgánico o mineral, como HNO_3 o HCl (Tampouris *et al.*, 2001)

I.3.2.3 Experiencias en materiales de base cemento

Las técnicas electrocinéticas se comenzaron a aplicar al hormigón en los años setenta, como método de reparación de estructuras dañadas por corrosión. El objetivo era minimizar la afección del ión cloruro a las armaduras de acero del hormigón armado, y disminuir así los fenómenos de corrosión (Slater *et al.*, 1976; Vennesland *et al.*, 1986). En estos estudios, se conectaban las barras de acero al electrodo negativo de una fuente de corriente, y el polo positivo a la superficie del material, para forzar el movimiento de los iones cloruro hacia la superficie del hormigón mediante un fenómeno de migración eléctrica.

Posteriormente, se emplearon técnicas electroquímicas para acelerar el transporte de cloruros a través del hormigón y caracterizar así la resistencia de este material a la corrosión (Andrade, 1993; Castellote, 1997).

Sin embargo, entre la técnica ya conocida de extracción de cloruros como tratamiento contra la corrosión y la aplicación de los campos eléctricos para extraer contaminantes en materiales de construcción existen importantes variaciones que hay que tener en consideración:

- Por un lado, los iones cloruro son negativos, bastante móviles y se desplazan aislados; sin embargo, la mayor parte de los metales pesados, radiactivos y compuestos orgánicos presentan carga positiva, y en muchos casos se desplazan en formas iónicas múltiples, formando complejos con otras especies, por lo que dependiendo de las condiciones de la matriz y del método de extracción, presentarán carga positiva o negativa (Castellote *et al.*, 1999).
- Por otro lado, cabe destacar que la mayor parte de metales se encuentran precipitados a los elevados valores de pH que se dan en los materiales de construcción. Además, al aplicar un campo eléctrico a los materiales de construcción porosos, además de la aceleración y direccionamiento de los

iones, hay que considerar las reacciones electródicas y el fenómeno electrocinético de electroósmosis por el que se establece un flujo de líquido desde un polo al otro cuya magnitud depende del tipo de matriz, del electrolito externo y del campo eléctrico aplicado (Castellote *et al.*, 1999; Andrade *et al.*, 1999; Castellote *et al.*, 2003).

La aplicación de campos eléctricos a edificios y materiales de construcción como técnica de descontaminación es un proceso moderno, que está comenzando a estudiarse para diferentes contaminantes y materiales. Las primeras referencias sobre extracción de contaminantes radiactivos y otros elementos inorgánicos en probetas sólidas de hormigón y materiales de base cemento datan finales de los años noventa, con vistas a adelantar soluciones al problema del desmantelamiento de centrales nucleares y de las estructuras industriales contaminadas en general (Bostick *et al.*, 1993, Sugimoto *et al.*, 1995; DePaoli *et al.*, 1997; Popov *et al.*, 2006, Popov *et al.*, 2008 o Yurchenko, 2009, Parker *et al.* 2014). De hecho, el departamento en que se ha realizado este trabajo fue pionero en el estudio de la viabilidad de este tipo de técnicas para la descontaminación de metales radiactivos en estructuras de hormigón (Alonso y Andrade, 1999; Castellote *et al.*, 2002).

El tratamiento electrocinético de materiales de base cemento y de construcción en general tiene ciertos aspectos en común con su aplicación en otro tipo de medios naturales como suelos o sedimentos, sobre los que hay abundante bibliografía. En efecto, tanto el suelo como un hormigón o mortero saturados en solución acuosa pueden considerarse, a los efectos de las técnicas estudiadas en este trabajo, como dispersiones concentradas de partículas sólidas en una fase líquida.

En el caso de los suelos, arena, limo y arcillas forman los constituyentes sólidos entre los cuales la fracción arcillosa (partículas de tamaño inferior a las dos micras) muestra la mayor interacción físico-química con la fase líquida debido a su gran superficie específica. Del mismo modo, en un mortero u hormigón saturados, los agregados finos y gruesos forman la fase sólida. Debido a su elevada superficie específica, el cemento hidratado es la fase que muestra mayor interacción con el fluido (Nagaraj, 1989).

En un medio poroso saturado en agua, ya sea una muestra de suelo, hormigón o ladrillo, existe una doble capa eléctrica en la superficie de las partículas sólidas del material. Como resultado, la superficie de la fase sólida queda cargada, mientras que en la zona de contacto de la fase acuosa se crea un frente que porta carga eléctrica de signo contrario. Por lo tanto, en todos estos medios ocurren en mayor o menor medida los fenómenos físico-químicos de transporte citados anteriormente.

Sin embargo, existen también numerosas diferencias a la hora de estudiar los efectos del campo eléctrico entre los materiales de base cemento y los medios naturales más estudiados hasta la fecha. Una de las principales diferencias es el patrón de distribución mostrado por los contaminantes estudiados en ambos medios. Así, es frecuente que en suelos contaminados por elementos metálicos (ya sea natural o artificialmente) exista una disposición espacial muy heterogénea de los contaminantes en las zonas ricas en materiales arcillosos, desde varios centímetros de suelo hasta varios metros de profundidad. Por ejemplo, el cesio muestra una afinidad particularmente elevada por las arcillas, lo que dificulta en gran medida su extracción (Popov *et al.*, 2008). Por el contrario, en el caso de los materiales de base cemento, los contaminantes quedan inmovilizados con frecuencia en los primeros milímetros más superficiales, pues las condiciones tan alcalinas de este material hace que los metales precipiten principalmente en forma de hidróxidos.

Además, en la mayoría de los casos, el transporte a través de los materiales de base cemento no se debe solo a un mecanismo aislado sino a varios que actúan simultáneamente, como consecuencia del amplio rango de tamaños de poros y de las enormes variaciones de humedad que se producen en el material en función de las condiciones de exposición.

Para complicar más la situación, este tipo de materiales no se comportan como un medio inerte y estable con poros uniformes. En efecto, como consecuencia del transporte de especies a su través, puede tener lugar una alteración de su estructura física, así como la absorción química de determinados iones sobre sus fases sólidas.

Numerosos estudios indican que el transporte de iones en materiales de base cemento se ven afectados por parámetros distintos de la estructura de los poros y el grado de hidratación. Por ejemplo, varias investigaciones establecen que la superficie de las partículas del gel C-S-H se encuentra cargada negativamente (Londiche y Lancelot, 1984; Nägele, 1987; Chatterji y Kawamura, 1992).

Esta carga negativa se supone debida a la ionización de los grupos Si-OH de la superficie y a la disociación e ionización de los grupos Si-O-Si internos (Nägele, 1987). Esto tiene un doble efecto en relación al transporte de iones a través del sistema:

- Promueve la interacción de determinados iones con los productos de hidratación de la pasta de cemento.
- Afecta a la distribución iónica en las cercanías de las paredes de los poros, es decir, a la capa eléctrica, de forma que los iones positivos tienden a acumularse sobre la superficie del gel mientras los negativos se ven repelidos.

Adicionalmente, se sabe que la superficie del hormigón en contacto con el agua adquiere también cargas positivas principalmente debido a la disolución parcial de la portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, lo que siempre genera un pH alcalino, generalmente determinado entre 12,8 y 13,5, y un potencial zeta entre +17 y +5 mV (Popov *et al.*, 2007).

En conclusión, si bien se trata de medios sólidos porosos que, una vez saturados en solución acuosa, pueden comportarse como electrolito bajo la acción de un campo eléctrico, existen numerosas particularidades que hacen de los materiales de construcción, y principalmente aquellos de base cemento, un objeto de estudio sobre el que existen aun numerosos interrogantes a la hora de aplicar las técnicas de descontaminación electrocinética descritas en este trabajo.

I.4 UNA PROPUESTA DE NORMALIZACIÓN: EL BUILDING MATERIALS DECREE

En la actualidad, la única norma que establece límites concretos de contaminantes en materiales de construcción como requisito previo para poder ponerlos en obra es el llamado *Building Materials Decree*, en vigor desde el 1 de julio de 1999. Esta norma, pionera en el sector, tiene por objeto prevenir la contaminación de aguas superficiales, subterráneas y suelos debido a la lixiviación de sustancias peligrosas procedentes de materiales de construcción pétreos afectados por fuentes de contaminación, ya sea industrial o radioactiva. Entre otras, este decreto proporciona las especificaciones correspondientes a cantidades de contaminantes, excedidas las cuales no se permite el uso de un material de construcción en contacto con suelo y/o con agua.

Los materiales de construcción y estructuras contaminadas contienen elementos tóxicos orgánicos o inorgánicos que, al estar expuestos a las condiciones climatológicas, pueden ser *lixiviados* (Figura 14a). Sin embargo no todos los lixiviados entran a formar parte del suelo o acuífero subyacentes, pues una parte puede ser evaporada o absorbida por otros elementos de la propia construcción. Esto dependerá del tipo de material, la propia estructura de la obra o el uso que se le de. La proporción de esos contaminantes que sí se incorporen al medio natural se recoge en la norma con el término de *inmisión* (Figura 14b).

Esto supone el comienzo de una política medioambiental en relación con los materiales de construcción a nivel europeo en cuyo marco se sitúa el trabajo que se presenta. De hecho, su objetivo no es solo proteger suelos y aguas subterráneas sino

también controlar y monitorizar la existencia de materiales de construcción reutilizados y su grado de toxicidad, en aras de estimular su reciclaje y controlar sus efectos perniciosos sobre el medio ambiente. En última instancia, se depositarán menos residuos en vertedero y se consumirán menos materias primas (Hendricks y Raad, 1997).

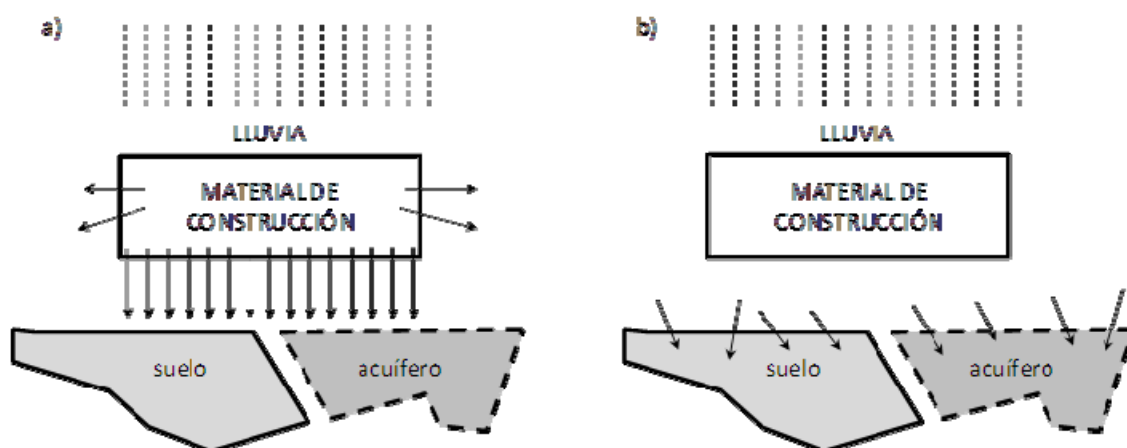


Figura 14. Conceptos manejados en el Building Materials Decree: a) Lixiviación: contacto con la lluvia o el agua subterránea ocasiona la liberación de contaminantes del material constructivo al medio ambiente. b) Inmisión: como resultado de tal liberación, los contaminantes del material ingresan en el suelo o agua subterránea (modificado de BMD, 1999).

Tabla 5. Valores máximos de inmisión de algunos contaminantes inorgánicos (Building Materials Decree, 1999).

Elemento contaminante	Valores máximos de inmisión (mg/m ² por 100 años)
As	435
Cd	12
Cr	1.500
Co	300
Cu	540
Pb	1.275
Se	15
Zn	2.100

Para ello, la norma determina valores máximos de concentración para una serie de contaminantes que pueden afectar a las estructuras, expresados como miligramos por metro cuadrado de inmisión en el medio subyacente al elemento constructivo. Si un

material de construcción supera tales umbrales, la norma prohíbe expresamente su utilización directa sobre el terreno sin la adopción de estrictas medidas de aislamiento. Algunos de esos valores se muestran en la Tabla 5.

Estos valores son el resultado de la aplicación de ecuaciones sencillas que relacionan el comportamiento de los contaminantes en ensayos de lixiviación estandarizados (NEN 7345) con factores referentes a la exposición que tendrá posteriormente el elemento constructivo, una vez puesto en obra. La inmisión se calcula según la siguiente ecuación:

$$I_{b,V} = E_{64d} \cdot f_{temp} \cdot f_v \quad [29]$$

, donde:

$I_{b,V}$: inmisión calculada en el medio como resultado del uso de un material de construcción sobre él, en mg/m².

E_{64d} : lixiviación calculada a los 64 días, en mg/m², determinada de acuerdo con la norma NEN 7345. Para obtener este valor, la variable determinante es el coeficiente de difusión efectiva de cada elemento en cada material.

f_{temp} : factor relativo a la diferencia de temperatura entre las condiciones de lixiviación en laboratorio y el uso posterior del material. Es 0,7 en todos los casos.

f_v : para sustancias inorgánicas como las que se estudian en este trabajo, y otras recogidas en el BMD, el valor de este factor se calcula con la siguiente fórmula:

$$f_v = 15\sqrt{f_{iso} \cdot f_{bev}} \quad [30]$$

, donde se combinan el llamado factor de aislamiento (f_{iso}), que adquiere valores fijos según las condiciones de aislamiento o exposición del material en la construcción, y el llamado factor de humedad (f_{bev}), que también oscila entre valores fijos según el grado de humedad al que se someta el material una vez puesto en obra. En las condiciones recogidas en este trabajo, tanto f_{iso} como f_{bev} toman el valor de 0,1.

De este modo se obtienen los valores de inmisión que ocasionaría la puesta en obra de un elemento constructivo sobre su medio adyacente, para cada material y contaminante, en función de la concentración de contaminante que contenga en su interior.

Los valores límite que se dan en el Building Materials Decree, se utilizarán como referencia para el establecimiento del potencial contaminador, así como para la

valoración de la efectividad de la descontaminación de los materiales en este trabajo de investigación.

En conclusión, son aun muchos los aspectos que hay que controlar, planificar e implantar para elevar las todavía pobres tasas de reutilización y reciclaje de RCD en España, uno de los cuales es el que hace referencia a la evaluación y control físico-químico de los materiales constructivos una vez terminada la vida útil de los edificios. Es necesario, por tanto, determinar en qué medida estos materiales pueden seguir desempeñando su función bien sea reutilizando las estructuras de las que forman parte, o bien constituyendo otros hormigones como áridos y agregados.

Finalmente, en el caso de no ser aptos para la construcción por haber sido contaminados a lo largo de su vida útil, sería de gran interés ambiental y económico desarrollar técnicas sencillas y eficientes que permitan extraer los contaminantes de este tipo de estructuras para, una vez demolidas, considerar los residuos producidos como RCD y no como residuos peligrosos.

Capítulo II | Objetivos

II OBJETIVOS

El objetivo global de esta investigación es el establecimiento de la viabilidad de aplicación de campos eléctricos, para el tratamiento de materiales de construcción contaminados por metales pesados y elementos radiactivos. Este objetivo global se pretende alcanzar con los siguientes objetivos parciales:

- Establecimiento de la dinámica de metales en contacto con tres matrices ampliamente utilizadas en el sector de la construcción: mortero, ladrillo y granito. Se estudiarán los mecanismos de adsorción, solubilización, lixiviación, y especiación química de cesio, estroncio, cobalto, cadmio, cobre y plomo con las distintas fases que componen los materiales estudiados.
- Estudio de los fenómenos electrocinéticos (electroforesis y electroósmosis) que tienen lugar en los distintos tratamientos mediante la determinación del potencial zeta de los distintos materiales, contaminados y limpios, en distintos electrolitos.
- Determinación de la capacidad de transporte de las especies contaminantes de interés por acción de campos eléctricos a través de los distintos materiales de construcción.
- Diseño y puesta en práctica de un mecanismo de descontaminación a escala de laboratorio de materiales de construcción basado en la aplicación de campos eléctricos.
- Selección de electrolitos (disoluciones potenciadoras), para aumentar la eficiencia del proceso.
- Identificación de las variables clave que describen el fenómeno de descontaminación electrocinética y determinación del peso relativo de las mismas en la eficacia global del proceso.

Capítulo III

**Procedimiento
Experimental**

III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental llevado a cabo puede dividirse en tres partes generales. En la primera de ellas se exponen las especificidades de los materiales empleados y el tratamiento previo al que fueron sometidos. En la segunda se hace referencia a los dispositivos y métodos experimentales, mientras que en la tercera se explica el propio plan de ensayos seguido.

III.1 MATERIALES

Para la realización de los diferentes ensayos llevados a cabo se han seleccionado tres materiales que representan gran parte del espectro empleado generalmente en construcción: mortero, granito y ladrillo. A continuación se detallan las particularidades de cada material estudiado.

III.1.1 MORTERO DE CEMENTO

Se ha seleccionado el mortero como representante de los materiales de base cemento y no hormigón o pasta de cemento, dado que, aun poseyendo una considerable fracción de árido, no presenta una heterogeneidad tan elevada como el primero, material más ampliamente extendido en construcción. Además, su uso es más adecuado que el de la simple pasta de cemento, material mucho más frágil que el mortero.

Para todas las probetas de mortero realizadas se ha utilizado el mismo tipo de cemento, tipo CEM IV 32.5R/SR/BC. Por tanto, se trata de un cemento puzolánico, de resistencia normal media, alta resistencia inicial, resistente a los sulfatos y de bajo calor de hidratación. El cemento puzolánico confiere a la mezcla una elevada densidad, disminuyendo su porosidad y haciéndola más compacta, lo que aumenta su resistencia química. Por ello se trata de un mortero de aplicación en obras de requerimientos especiales como canales, pavimentos, hormigonados bajo agua, obras marítimas, etc.

Se fabricaron probetas cilíndricas de mortero de 7,5 cm de diámetro por 15 cm de alto, con la dosificación mostrada en la Tabla 6.

Tabla 6. Dosificación del mortero empleado (% peso).

Cemento CEM IV 32.5R/SR/BC	Arena	Agua	Plastificante	Relación agua/cemento
31,51	56,01	11,87	0,61	0,38

La mezcla se realizó en una amasadora automática modelo IBERTEST C 10701 (Figura 15), con agua desionizada para todos los casos, mientras que el árido es arena silícea normalizada de Segovia, que cumple las especificaciones de la norma UNE 80.101-88.



Figura 15. Modelo de amasadora empleada para la fabricación de las probetas de mortero de cemento, con detalle del vaso de amasado.

Una vez desbastadas las probetas para eliminar los extremos, con objeto de mejorar la homogeneidad del material, se procedió a cortar rodajas regulares de diferentes espesores para la realización de los ensayos electroquímicos que se explicarán con posterioridad. Por último, una parte de las probetas se destinó a molienda, con objeto de obtener polvo de mortero destinado a ensayos físico-químicos.

III.1.2 LADRILLO

El material seleccionado es un ladrillo de tipo macizo, ampliamente utilizado como caravista, adquirido en una tienda local. De cada uno de los ladrillos se extrajeron testigos cilíndricos de 7,5 cm de diámetro, con los que se llevaron a cabo la mayor parte de los ensayos. La pieza de ladrillo sobrante se molió finamente para los ensayos que requerían material en polvo.

III.1.3 GRANITO

Como representante de la piedra natural se ha empleado granito, del que se dispone en forma de grandes cilindros de 7,5 cm diámetro, adquiridos directamente de una empresa granitera que opera en la sierra de Madrid. Del mismo modo que para los otros dos materiales, se ha trabajado con rodajas cortadas directamente de los cilindros de granito mediante sierra de diamante, y con material finamente molido.



Figura 16. Rodajas de 7,5 cm de diámetro de los tres materiales empleados, para los ensayos electroquímicos.

Tabla 7. Composición química (% peso) de los tres materiales estudiados.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Mortero	30,46	10,58	4,49	46,99	--	2,59	--
Granito	73,15	13,08	2,26	2,12	0,42	3,00	3,25
Ladrillo	73,54	14,20	5,38	1,64	1,40	0,63	2,65

Los tres materiales seleccionados se muestran en la Figura 16, así como la composición elemental de cada uno de ellos expresada como óxidos, resumida en la Tabla 7.

III.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

Se describen a continuación los equipos de caracterización y análisis que se han empleado a lo largo de este trabajo de investigación.

III.2.1 ESPECTROSCOPIA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Este método aporta información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de las fases cristalinas o semicristalinas presentes en una muestra sólida. Dichas fases poseen planos producidos por ordenamientos repetitivos de átomos que son capaces de difractar rayos X (RX).

El fundamento de la técnica se debe a la ley de W.L. Bragg para interferencias constructivas: cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada, la ley establece que para que las ondas reflejadas estén en concordancia de fase, y por tanto dan lugar a una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Estas observaciones se traducen matemáticamente en la expresión:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad [31]$$

, donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de incidencia, n es un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la fuente de RX.

Los sólidos que poseen suficiente orden periódico son cristalinos y por tanto dan lugar a patrones de difracción bien definidos. Las distancias entre los diferentes planos que forman la red cristalina determinan el valor del *ángulo de Bragg*, cuya posición se considera como *huella de identidad* del sólido ordenado. De este modo, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina (Jiménez 2007). La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unidad (celda que se repite en el cristal), mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad.

Los análisis realizados fueron recogidos por un difractómetro Bruker AXS D8 Advance, con un tubo generador de RX formado por un ánodo de cobre de 2,2 kW (radiación CuK_α de 1,54 Å) y un cátodo de wolframio.

III.2.2 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Esta técnica se basa en la radiación de rayos X sobre la materia. La interacción de los átomos con un haz de electrones o fotones provoca, inicialmente, una excitación y, posteriormente, una emisión de los electrones que forman el material. Esta emisión conlleva un desprendimiento de energía en forma de radiación electromagnética, que corresponde a la región espectral de rayos X.

Dicha radiación en este caso emitida en forma de fluorescencia, es inherente a cada elemento y no se ve afectada por el tipo de enlace existente ya que, en general, está originada por transiciones entre los niveles electrónicos internos (Potts, 2005). Por tanto, mediante la identificación de las longitudes de onda de las radiaciones características y la medición de sus intensidades, es posible determinar de forma cualitativa y cuantitativa los elementos que componen una muestra.

El equipo empleado en este trabajo fue un espectrómetro de fluorescencia de rayos X PHILIPS PW 1404/00/01, que trabaja con un ángulo 2θ desde 0 hasta $147,6^\circ$. La intensidad de corriente y voltaje aplicados al tubo generador de rayos X fueron 80 mA y 100 kV respectivamente, con un anticátodo de rodio de 4 kW de potencia.

La preparación de las muestras se llevó a cabo mediante la adición de las muestras líquidas en una base de arena tamizada, con la que se prepararon las correspondientes rectas de calibrado para cada metal. Las muestras líquidas se añadían en cantidades de 10 a 50 mililitros según la concentración esperada del analito en crisoles de porcelana, sobre una base de 10 gramos de arena de referencia, medidos en una balanza analítica METTLER, con precisión de 0,0001 gramos. Finalmente, las mezclas se dejaban secar en estufa durante 48 horas a 40°C .

Las mezclas, una vez homogeneizadas, se depositaban en cápsulas portamuestras de aluminio sobre una capa de ácido bórico y se les aplicaba, en una prensa, una carga de 25 toneladas durante un tiempo de 9 segundos para su caracterización cuantitativa por FRX.

III.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM) es el que emplea un haz de electrones para formar una imagen. Se usa para el estudio de la microestructura, a través de la observación morfológica y topográfica de la superficie de los sólidos.

La técnica consiste en acelerar un haz de electrones por medio de una diferencia de potencial, focalizarlos sobre la muestra mediante un sistema de lentes y deflectarlos, por medio de bobinas, para barrer la superficie seleccionada. Cuando el haz incide en la muestra, la interacción de los electrones con la muestra provoca la emisión de diferentes señales, que en función de los detectores empleados puede ofrecer diferente información. El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (*Secondary Electron Image*, SEI), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) permite detectar los RX generados por la muestra y realizar análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

Las muestras se observaron en un equipo JEOL JSM5400 para la microscopía de barrido, y un equipo OXFORD 6587 para la realización de microanálisis puntuales por energías dispersivas de RX.

III.2.4 POROSIMETRÍA DE INTRUSIÓN DE MERCURIO

Dado que la microporosidad de los materiales es una característica muy importante para los fenómenos de transporte estudiados en este trabajo de Tesis, todos ellos fueron caracterizados mediante la técnica de porosimetría de intrusión de mercurio. Es una técnica destinada al estudio de la porosidad mediante la inyección de mercurio a presión, que penetra en los poros del material en función de la presión aplicada.

Se basa en los fenómenos de capilaridad generados por los líquidos que no mojan los sólidos con los que están en contacto. Así, un líquido como el mercurio, que no penetra espontáneamente en los conductos capilares, precisa una presión "p" para su introducción, que es inversamente proporcional al radio "r" de los mismos.

Posteriormente, la distribución del tamaño de poros se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$P = - \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{r} \quad [32]$$

, donde:

P: presión a la que se introduce el mercurio.

γ : tensión superficial del mercurio.

θ : ángulo de contacto del mercurio con el material.

r: radio del poro lleno de mercurio.

El porosímetro empleado es un modelo AutoPore IV 9500 de Micromeritics (Figura 17), que emplea un ángulo de contacto de 130° y una constante de penetrómetro de 10,79 $\mu\text{L/pF}$.



Figura 17. Equipo de porosimetría empleado.

El equipo permite determinar la distribución de la macroporosidad y la mesoporosidad de una muestra, con un rango de detección de 0,003 a 360 micrómetros.

III.2.5 SUPERFICIE ESPECÍFICA BET

La superficie específica BET suministra información sobre la superficie externa de los agregados de una muestra. Para su determinación se ha empleado un método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (Brunauer et al., 1938), basado en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a las de su condensación, considerando las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno.

En este trabajo se ha empleado un equipo volumétrico de adsorción/desorción estático MICROMERITICS ASAP 2010. El gas de análisis empleado ha sido nitrógeno. Previo al análisis, las muestras son desgasificadas a 50°C hasta alcanzar un vacío de 3-4 μm de Hg. La cantidad de muestra empleada pesa aproximadamente 0,5mg.

III.2.6 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL Z

La Figura 18 presenta una vista general del dispositivo empleado, un equipo Zeta Meter 3.0 + (Zeta-Meter, Inc., New York) para determinar el potencial zeta de los tres materiales. La medida se realiza a partir de estudios electroforéticos. Con la ayuda de un microscopio estereoscópico se observa el movimiento de partículas coloidales en una cámara llamada celda electroforética. Mediante dos electrodos introducidos en cada extremo de la celda y conectados a una fuente eléctrica, se aplica un campo eléctrico gracias al cual los coloides se desplazan en función de su polaridad, movimiento que está relacionado con su potencial zeta.

El equipo mide en primera instancia la llamada movilidad electroforética de las partículas, expresada en “micras/segundo por voltio/centímetro”. El primer término es simplemente una medida de la velocidad, mientras que el segundo se refiere al campo eléctrico aplicado. De la movilidad obtenida se calcula el potencial zeta, mediante la citada ecuación de Smoluchowski [20]:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} \times EM \quad [33]$$

, donde:

ζ = potencial zeta.

η = viscosidad de la suspensión líquida, en poisses.

D = constante dieléctrica.

EM = Movilidad electroforética.

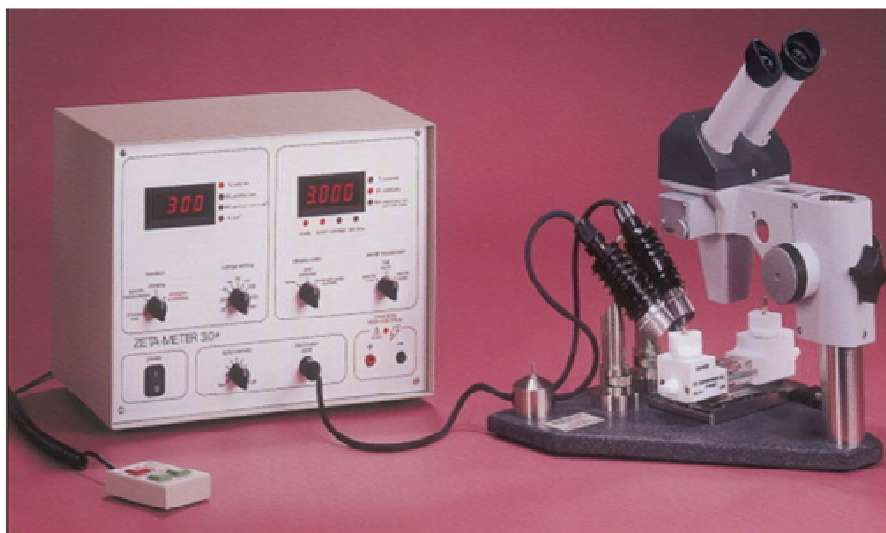


Figura 18. Vista general del Z-metro empleado.

III.2.7 EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDA POR PARTÍCULAS (PIXE)

La técnica PIXE es un método analítico a través del cual se puede conocer la concentración de los elementos en la superficie de una muestra sólida. Para ello, la muestra se irradia con partículas cargadas y aceleradas, normalmente protones, que producen vacantes en las capas electrónicas de los átomos de la muestra. Estos, al desexcitarse, emiten RX característicos, que son recogidos por uno o varios detectores, los cuales producen señales que son procesadas en una cadena electrónica y llevadas hasta un sistema de adquisición que finalmente aporta toda la información obtenida mediante el espectro de emisión de RX de la muestra.

Se utilizaron dos detectores de RX. El primero era de litio-silicio (Li(Si)), con un área de 80 mm^2 , que tiene una buena eficiencia para la detección de rayos X de energías hasta 20 keV. El segundo era de cadmio-telurio (CdTe), que puede detectar RX de alta energía, característica de elementos pesados. Ambos detectores se colocaron en un ángulo de 135° sobre la dirección del haz y su cara frontal estaba a 15 mm de la muestra, como se aprecia en la Figura 19.

Se instaló un tercer detector para captar los protones emitidos de la muestra por Rutherford backscattering o retrodispersión (RBS), y permitir así tanto correcciones de la carga del haz como caracterizar la composición local de la matriz (Grime, 1996). Se utilizó asimismo un flujo de helio entre la muestra y el detector RBS, con objeto de minimizar, por un lado, la pérdida de energía por las partículas retrodispersadas, pues

pierden mucha menos energía en helio que en aire, y por otra parte el la estabilidad del haz de protones.

En la figura también se aprecia la existencia de un dispositivo en forma de hélice (*chopper*), situado al comienzo de la línea del haz, cuya misión es controlar la intensidad del mismo. A su vez, este complemento permite precisar la corriente total que ha incidido sobre una muestra, lo que posibilita la normalización de los resultados.

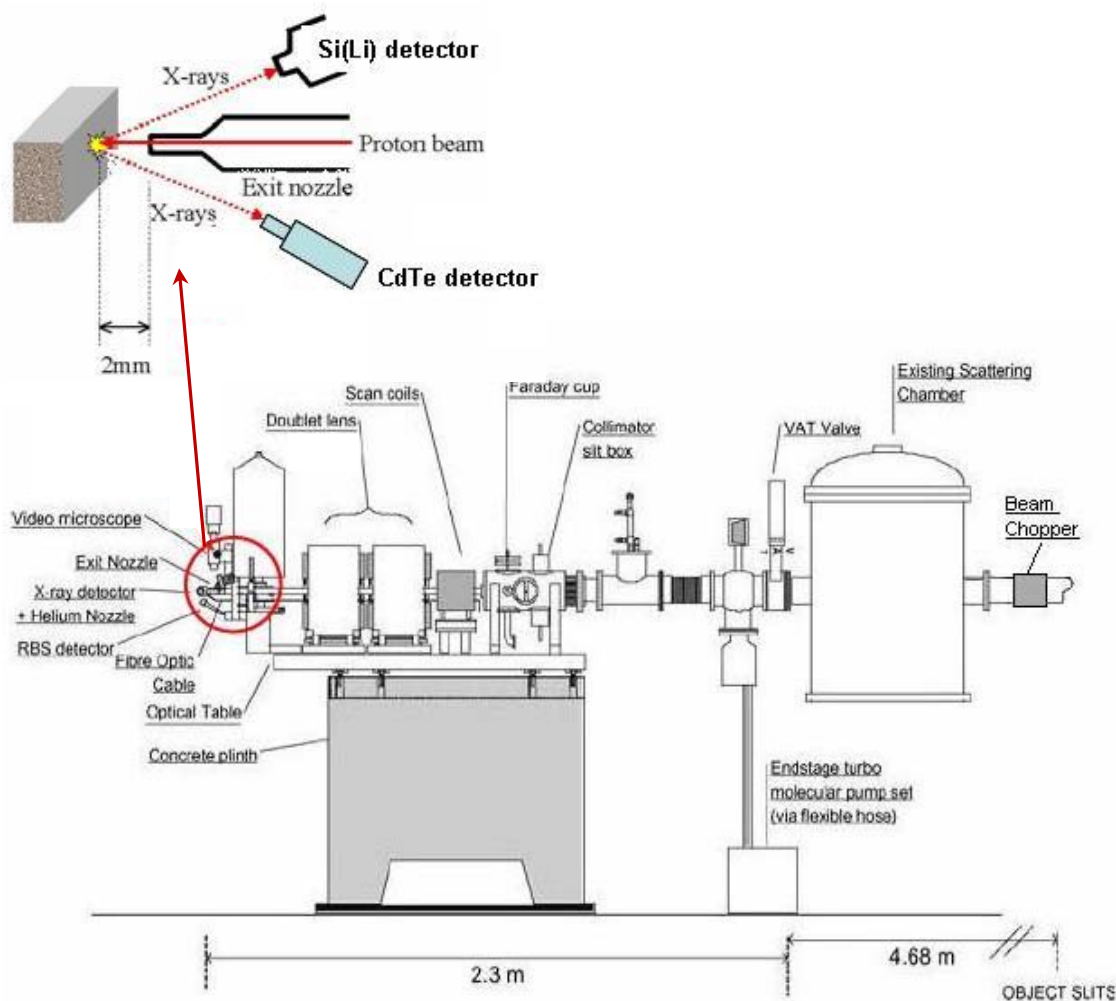


Figura 19. Esquema del equipo PIXE utilizado, con detalle del analizador (Merchant *et al.*, 2005).

Finalmente, una vez determinada la distribución espacial de las especies de interés en las probetas, se trataron digitalmente las imágenes obtenidas mediante el software OM_DAQ para determinar la concentración real de cada elemento. Para ello se realizó un proceso de normalización basado en el porcentaje de área analizada

correspondiente a la pasta de cemento, matriz en la que tienen lugar los procesos de interacción y difusión de los elementos considerados en este trabajo de investigación.

III.3 PLAN DE ENSAYOS

El plan de ensayos comprende por un lado los métodos empleados para simular un proceso natural de contaminación de los materiales anteriormente descritos, mediante dos técnicas diferentes, que permitieran determinar con posterioridad el estado de los mismos en el interior de las probetas.

Por otra parte, se describen los ensayos destinados tanto a conocer las interacciones que se establecen entre los contaminantes y las tres matrices estudiadas, como los dirigidos a extraer estos contaminantes mediante técnicas electroquímicas.

III.3.1 SIMULACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

Para iniciar el estudio de las interacciones establecidas entre las especies contaminantes y las tres matrices consideradas, así como de mecanismos efectivos de descontaminación, se precisó la adopción de métodos eficaces y reproducibles para simular un episodio de contaminación por contacto del material con una disolución concentrada de metales. Con ese objetivo, se preparó una disolución concentrada en contaminantes para ser utilizada siempre como referencia a lo largo del trabajo, tal como se describe a continuación.

III.3.1.1 Preparación de la disolución contaminante

Para cada ocasión en que fue necesario contaminar probetas de mortero, ladrillo o granito, se prepararon dos litros de una disolución 0,05 molar de los seis contaminantes objeto de estudio (Tabla 8):

- Cesio, estroncio y cobalto, como representantes de los elementos presentes en episodios de contaminación radiactiva.
- Cadmio, cobre y plomo, ampliamente presentes en lugares contaminados por actividades industriales.

En todos los casos se optó por la sal de cloruro como molécula de partida, por ser el cloruro un ión considerado como referencia, en cuanto a sus propiedades de transporte, debido a los problemas de corrosión de armaduras que causa en los materiales de construcción.

Tabla 8. Especies contaminantes empleadas y sus sales de partida.

Catión contaminante	Sal empleada
Cs ⁺	CsCl
Sr ²⁺	SrCl ₂
Co ²⁺	CoCl ₂ · 6H ₂ O
Cd ²⁺	CdCl ₂ · H ₂ O
Cu ²⁺	CuCl ₂ · 2H ₂ O
Pb ²⁺	PbCl ₂

III.3.1.2 Contaminación de las probetas

Se llevaron a cabo dos procedimientos diferentes de contaminación de las probetas de los tres materiales, que se detallan a continuación.

III.3.1.2.1 Método de "Ponding"

Con este método se pretende determinar la forma de distribución real de las especies contaminantes en un episodio real de contaminación. Este método, denominado de "*ponding*" o piscina, consiste en sellar un recipiente cilíndrico de plástico sobre una de las caras de una probeta cilíndrica del mismo diámetro, para llenarlo después con una disolución que irá penetrando en el material por gravedad (Figura 20).

El estudio de la distribución de los metales en probetas contaminadas mediante este método se ha llevado a cabo mediante microscopía de electrones retrodispersados (JEOL JSM 5400).

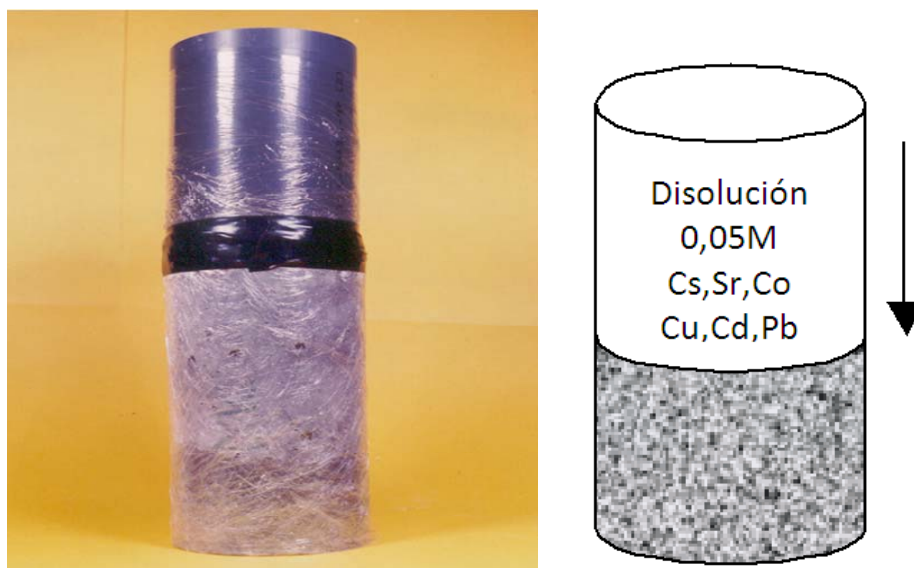


Figura 20. Dispositivo de contaminación de probetas mediante el método de piscina.

III.3.1.2.2 Método de saturación a vacío

Este segundo método está destinado a saturar toda la porosidad del material con la disolución contaminante, con objeto de obtener un estado de contaminación lo suficientemente reproducible como para ser considerado la referencia inicial de todos los ensayos de descontaminación.

Con este fin, se ha adoptado el método de saturación a vacío descrito en la norma americana ASTM C 1202 – 97. Para ello se precisa de un desecador donde colocar las probetas, una bomba de vacío y un depósito lleno de la disolución a emplear. El dispositivo completo puede observarse en la Figura 21.

Inicialmente, las probetas se mantienen en una estufa a 40 °C durante 3 días para que pierdan la totalidad del agua libre que rellena sus poros. A continuación se introducen en el desecador y comienza el proceso de saturación:

- 1) Durante tres horas se conecta la bomba de vacío (modelo LH – LEYBOLD D8B) al desecador, manteniendo cerrada la llave del depósito con la disolución contaminante.
- 2) Seguidamente, con la llave de vacío aún abierta, se abre la del depósito de la disolución, permitiendo que entre y cubra la totalidad de la probeta. Se mantiene la probeta sumergida en condiciones de vacío durante una hora.
- 3) Se apaga la bomba de vacío y se permite la entrada de aire al desecador.

- 4) Se mantiene la probeta sumergida a presión ambiental durante 18 ± 2 horas.
- 5) Finalmente, conociendo la masa inicial de las probetas al sacarlas de la estufa y la masa tras el proceso de saturación, así como la concentración de cada elemento en la solución saturante, se puede obtener la cantidad de contaminante absorbido.

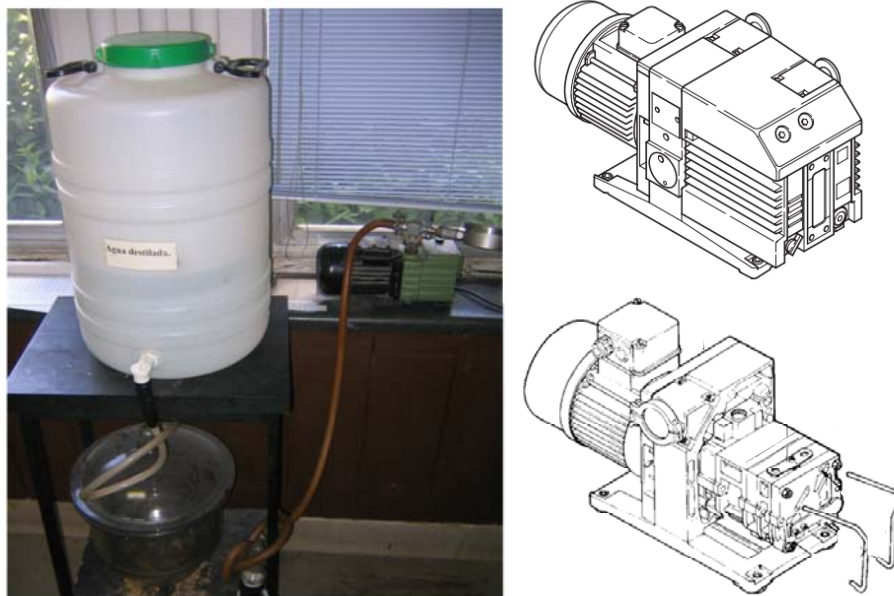


Figura 21. Dispositivo de saturación a vacío según norma ASTM C 1202 – 97, con detalle de la bomba de vacío empleada.

III.3.2 DINÁMICA DE LAS INTERACCIONES METAL-MATRIZ

Una vez realizada la contaminación de probetas de los tres materiales con las especies metálicas se procedió al estudio del estado físico-químico de esos contaminantes cuando entran en contacto con los diferentes materiales. Para ello, se ha determinado la proporción de metales disueltos en la solución interna de la red de poros de los materiales, así como la formación de fases cristalinas y especiación de metales en la fase sólida.

A modo de resumen inicial se presenta en la Tabla 9 de forma conjunta todos los ensayos realizados para el estudio de las interacciones que se establecen entre los diferentes contaminantes en los tres materiales ensayados.

Tabla 9. Resumen de ensayos realizados para el estudio de la dinámica metal–matriz.

Ensayo	Estado material	Material Contaminado	Campo eléctrico	Electrolito	Fenómeno dominante
Lixiviación	Bloque	Si	No	Agua destilada	Equilibrio químico
Disolución medio ácido/básico	Polvo	Si	No	HCl / NaOH pH 2-4-6-7-8-10-12	Equilibrio químico
Disolución con soluciones potenciadoras	Polvo	Si	No	Agua destilada EDTA 0,01M Ác. Acético 0,1M Ác. Oxálico 0,1M Ác. Cítrico 0,1M Na ₂ CO ₃ 0,1M	Equilibrio químico
Adsorción	Polvo	No	No	Cs, Sr, Co, Cd, Cu, Pb 100-4.000 µg/mL	Equilibrio químico
Extracción secuencial	Polvo	Si No Tratado	No	CH ₃ COOH (0,11M) NH ₂ OH.HCL (0,1M) H ₂ O ₂ (8,8M) HF 20M	Especiación
Potencial ζ	Polvo	Sí No	Sí	Agua destilada EDTA 0,001-0,1M Acético 0,001-0,1M Oxálico 0,001-0,1M Cítrico 0,001-0,1M Na ₂ CO ₃ 0,001-0,1M	Electroforesis
Pore Pressing	Bloque	Si	No	--	Red porosa

III.3.2.1 Referencia: ensayos de lixiviación

El objetivo de este ensayo es determinar la resistencia que los materiales ofrecen a la liberación de contaminantes presentes en su interior, en contacto con un medio lixivante. Para ello se ha seguido la norma ANSI/ANS-16.1-1986, utilizada principalmente en el campo de los residuos radiactivos, para determinar, bajo ciertas condiciones, la difusión de un radionucleido mezclado con la matriz cementante que lo confina. El dispositivo utilizado se muestra en la Figura 22.

La muestra debe tener una geometría regular, siendo la preferida la cilíndrica, estando comprendida la relación entre la longitud y el diámetro en el intervalo entre 0,2 y 5. Para este estudio, las muestras escogidas han sido cilíndricas, con un diámetro de entre 2 y 3 cm y una longitud comprendida entre 0,8 y 3 cm, estando la relación longitud/diámetro en el requerimiento de la norma.

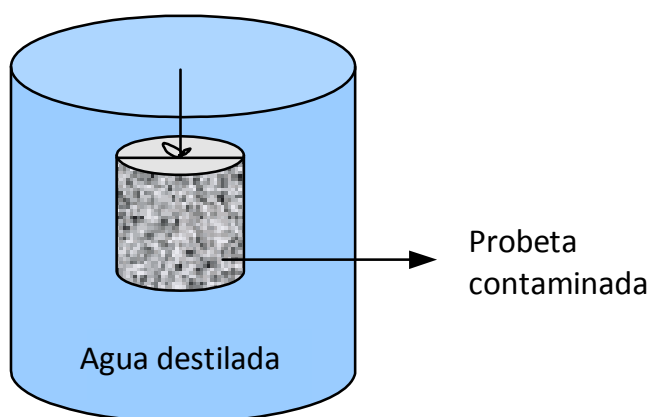


Figura 22. Esquema del dispositivo experimental empleado para los ensayos de lixiviación natural.

El líquido lixiviante (agua destilada) se introduce en el dispositivo y se reemplaza a determinados intervalos de tiempo. El volumen de agua utilizado debe ser diez veces el área de la muestra. La muestra debe quedar totalmente cubierta por agua y no se debe agitar durante el intervalo de lixiviación. Según la norma, el agua destilada debe reemplazarse después de períodos de 2, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 456, 1.128 y 2.160 horas desde el inicio del ensayo, siendo la duración final de 90 días.

Después de cada intervalo de lixiviación, se toma una muestra del líquido para analizar las especies de interés presentes en el lixiviado. Las muestras se han analizado mediante un equipo de ICP-MS.

Con los datos de los análisis correspondientes a los cinco primeros días (120 horas) se obtiene el llamado test abreviado. En este corto periodo de tiempo, el mecanismo que regula la migración iónica hacia el exterior, suele ser difusión pura; por lo que se puede aplicar la segunda Ley de Fick (estado de flujo no estacionario) para el cálculo del coeficiente de difusión efectiva (D_e). A partir de 5 días, otros mecanismos, como solubilización, erosión, etc., suelen intervenir en el proceso de lixiviación y sólo se pueden detectar con el test a largo plazo (90 días).

Tal como se comenta a continuación, los parámetros más importantes de este ensayo son el índice de lixiviación (L) y el coeficiente de difusión efectiva (D_e).

III.3.2.1.1 Cálculo de los coeficientes de difusión

Si la especie de interés lixivia menos del 20% del contenido total, en su comportamiento frente a la lixiviación se puede considerar como un medio semi-infinito. Si, además, la especie es estable durante la duración del test, se puede calcular el coeficiente de difusión efectiva según la expresión:

$$D_e = \pi \left[\frac{\frac{a_n}{A_0}}{(\Delta t)_n} \right]^2 \left[\frac{V}{S} \right]^2 T \quad [34]$$

, donde:

a_n = masa de elemento lixiviado de la muestra durante el intervalo (mg).

A_0 = masa de elemento total en la muestra al principio del test (mg).

$(\Delta t)_n$ = duración del intervalo de lixiviación (s).

D_e = coeficiente de difusión efectiva (cm^2/s).

V = volumen de la muestra (cm^3).

S = área superficial geométrica de la muestra (cm^2).

T = tiempo medio de intervalo de lixiviación (s). Viene dado por:

$$T = \left[\frac{1}{2} \left(t_n^{\frac{1}{2}} + t_{n-1}^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2 \quad [35]$$

Si, por el contrario, más del 20% de la especie de interés se ha lixiviado a tiempo t , la difusión efectiva sólo puede calcularse mediante gráficos que relacionan la geometría de la probeta estudiada (relación longitud/diámetro) y la fracción de contaminante lixiviada con el correspondiente coeficiente de difusión.

III.3.2.1.2 Cálculo del índice de lixiviación

El índice de lixiviación (L) se define en esta norma según la expresión:

$$L_i = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} \left[\log \left(\frac{\beta}{D_e} \right) \right]_n \quad [36]$$

, donde β es una constante de valor $1,0 \text{ cm}^2/\text{s}$ y D_e es el coeficiente de difusión efectiva calculado a partir de los datos del ensayo con la expresión [34]. Los sumandos hacen

referencia a los diez periodos de tiempo en que se analiza el lixiviado en el que está inmersa la muestra sólida.

III.3.2.2 Estudio del equilibrio de metales en suspensiones acuosas

El objetivo de este grupo de ensayos es conocer la estabilidad o intensidad de las interacciones que se establecen entre los contaminantes y las matrices estudiadas, para lo que se han realizado dos tipos de ensayos de equilibrio, que se describen a continuación.

III.3.2.2.1 Ensayos de disolución en medio ácido y básico

Se pretende con este ensayo estudiar la influencia del pH en el potencial lixiviador de metales de un material contaminado.

Para ello, la solubilidad experimental de los seis metales estudiados se ha llevado a cabo con muestras de mortero, granito y ladrillo contaminadas según el procedimiento de saturación a vacío, en estado de polvo, puesto en contacto con un volumen fijo de disolución en relación líquido/sólido de 10 ml/g. El pH inicial de las disoluciones cubrió un rango de pH de 2 a 12, para lo cual se empleó ácido clorhídrico e hidróxido sódico en las concentraciones necesarias. En concreto, se prepararon 7 disoluciones con pHs de 2, 4, 6, 7, 8, 10 y 12.

Las muestras estuvieron durante 10 días en baño isotérmico (25 °C), con agitación manual cada 24 horas. Tras un proceso de filtrado, la solución obtenida se analizó mediante FRX.

III.3.2.2.2 Ensayos con disoluciones potenciadoras

Siguiendo la metodología descrita en el apartado anterior, se llevaron a cabo ensayos de equilibrio en baño isotérmico (25 °C) con muestras de mortero, granito y ladrillo contaminadas según el procedimiento de saturación a vacío, en estado de polvo. En este caso, las disoluciones empleadas fueron todas aquellas que se utilizaron posteriormente en los ensayos de descontaminación en celda electroquímica. Así, se estudió la acción extractante del agua destilada, EDTA, ácido acético, ácido oxálico, carbonato sódico y ácido cítrico, todas ellas en concentración 0,1 molar y con la misma relación líquido/sólido expuesta anteriormente.

III.3.2.3 Estudio de adsorción de metales sobre las matrices

Los ensayos de adsorción de metales se han realizado con material en estado natural, sin contaminar, finamente molido. Para obtener la isoterma de cada metal se ha realizado una serie de ensayos de adsorción en paralelo, cubriendo un rango de concentraciones de 100 a 4.000 ppm, en baño isotérmico a 25 y $40 \pm 0,5$ °C, con agitación manual diaria. La duración de cada ensayo fue de 10 días, para asegurar la consecución del estado de equilibrio entre las fases sólida y líquida. Se utilizó una relación de 10 gramos de material por 100 ml de disolución. Finalmente, las muestras se filtraron y las disoluciones obtenidas fueron analizadas por FRX.

El fenómeno de adsorción generalmente se describe mediante graficas denominadas isotermas de adsorción, que representan la cantidad de metal pesado (adsorbato) adsorbido por gramo de sedimento (adsorbente) en función de la concentración en el equilibrio del adsorbato a una temperatura constante. Los modelos de Langmuir y Freundlich son comúnmente utilizados para describir la adsorción y determinar su capacidad máxima, dada su sencillez y aplicabilidad a gran número de sistemas adsorbato-adsorbente. Las ecuaciones que los describen se presentan a continuación:

a) Ecuación de Langmuir

El modelo de Langmuir es una ecuación teórica desarrollada para la adsorción en fase gas, basada en las siguientes suposiciones:

- (i) la capacidad máxima de adsorción se corresponde con una monocapa,
- (ii) no hay interacciones adsorbato-adsorbato en la fase adsorbida, y
- (iii) la superficie es energéticamente homogénea (Langmuir, 1918).

Esto está basado en la homogeneidad estructural del adsorbente, en el que todas las posiciones de adsorción son idénticas y energéticamente equivalentes. El ritmo de adsorción es proporcional a la concentración de soluto disuelto y la fracción libre de superficie adsorbente (Butler y Ockrent, 1930). La ecuación de la isoterma es la siguiente:

$$C_e = \frac{q_{max} K C_s}{1 + K C_s} \quad [37]$$

, donde C_e (mg/L) es la concentración encontrada en disolución, C_s (mg/g) es la cantidad adsorbida, q_{max} (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción y K una constante de equilibrio que hace referencia a la energía de enlace adsorbente-adsorbato.

Cuando se representa, muestra una característica meseta que indica la adsorción de la monocapa. A pesar de su sencillez y de que no fue concebida para la fase líquida, es capaz de reproducir algunas isotermas de adsorción. Sin embargo, no ajusta bien en sistemas de compuestos orgánicos, especialmente en superficies heterogéneas (Jostens *et al.*, 1978).

b) Ecuación de Freundlich

Otra isoterma muy empleada en adsorción en fase líquida es la ecuación de Freundlich:

$$C_e = K_F C_s^{\frac{1}{n}} \quad [38]$$

, donde K_F es la capacidad de un material para retener un soluto y $1/n$ es indicativo de su afinidad para el mismo.

Esta ecuación fue propuesta por su autor como una ecuación empírica, si bien se puede obtener a partir de argumentos teóricos. La isoterma de Freundlich fue obtenida suponiendo que la energía de enlace decrece exponencialmente con la distancia (Yang, 1987). Describe una adsorción reversible y no está sujeta a la formación de una sola monocapa (Al-Duri, 1995).

Esta isoterma suele reproducir bien los equilibrios en fase líquida, especialmente en sistemas heterogéneos, o con interacciones adsorbato-adsorbato importantes, aunque para intervalos de concentración limitados. Se usa ampliamente en la descripción del equilibrio de adsorción de contaminantes sobre carbón activado.

III.3.2.4 Extracción secuencial

Considerando que la biodisponibilidad de los metales en un medio adsorbente es muy dependiente de su especiación química, se ha considerado de gran interés la aplicación de un método de extracción selectiva que permita determinar la distribución del metal en las diversas fracciones que forman el material objeto de estudio.

En la bibliografía pueden encontrarse multitud de referencias sobre la aplicación de ensayos de extracción secuencial sobre numerosos medios, principalmente suelos (Bacon y Davidson, 2007; Fedotov y Miró, 2007), pero también cenizas volantes (Lin *et al.* 2007) o incluso residuos domésticos (Prudent *et al.*, 1996). Sin embargo, no se han encontrado citas relativas a la realización de extracciones secuenciales aplicadas a los

materiales que son objeto de este trabajo. Por ello, los datos de este ensayo aportan valiosa información sobre las disoluciones que permitan optimizar la descontaminación de los materiales en futuros trabajos de investigación. Para este trabajo se ha clasificado cada metal en uno de estos cuatro posibles estados: intercambiable, reducible, oxidable y estado residual.

El procedimiento utilizado es el método desarrollado por el *European Community Bureau of Reference*, usualmente llamado BCR (Ure *et al.*, 1993), con las modificaciones propuestas por Mossop *et al.* (2003) tal como se describe brevemente a continuación. Las disoluciones empleadas se muestran en la Tabla 10.

- *Etapas 1.* Se añaden 40 ml de ácido acético ($0,11 \text{ mol l}^{-1}$) a 1g de material molido en una botella de centrifuga de 100 ml y se agita mecánicamente durante 16 horas a 30 rpm y temperatura ambiente. El extracto obtenido se separa del residuo por centrifugación (3.200 rpm, 20 minutos) y decantación del sobrenadante en un bote de polietileno, mediante un filtro Whatman Nº 542. El residuo sobrante se lava con 20 ml de agua *millipore*, agitando 15 minutos y centrifugando igualmente, siendo muy cuidadoso para no perder nada de material sólido. El sobrenadante obtenido se elimina.
- *Etapas 2.* Al residuo obtenido de la etapa 1 se le añaden 40 ml de cloruro de hidroxilamina ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$), en la misma botella de centrifuga. El proceso de extracción es el mismo que el descrito anteriormente.
- *Etapas 3.* Se añaden 10 ml de peróxido de hidrógeno ($8,8 \text{ mol l}^{-1}$) al residuo obtenido de la etapa anterior. El proceso se hace muy despacio para evitar una posible reacción violenta. La botella, con el tapón puesto sin apretar, se somete a un proceso de digestión en un baño a 85°C , durante 1 hora. A continuación se repite la operación, añadiendo otros 10 ml de la misma disolución. Al volumen resultante se le añaden 50 ml de acetato amónico (1 mol l^{-1}). La muestra se agita y centrifuga según el método descrito para las etapas anteriores. Una vez separado el sobrenadante, el residuo se transfiere en su totalidad a un vaso de precipitados, mediante un lavado con agua desionizada. Las muestras se calientan hasta que están completamente secas.
- *Residuo.* Del residuo resultante de las tres anteriores etapas, se pesan 0,5 gramos en un recipiente de teflón y se realiza una digestión con HF (20 ml) a 150°C . Cuando el residuo está seco, se añaden 20 ml de HNO_3 (2 mol l^{-1}), a 150°C , y se deja enfriar. Finalmente, el líquido resultante se transfiere a un matraz de 50 ml y se rellena el volumen con HNO_3 2M.

Tabla 10. Procedimiento de extracción utilizado. (*La digestión del material residual no es específica del procedimiento BCR).

Etapa	Agente utilizado	Fase extraída
1	CH_3COOH ($0,11 \text{ mol l}^{-1}$)	Solución de los poros, metales de cambio
2	$\text{NH}_2\text{OH.HCL}$ ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$ a pH 1,5)	Fracción reducible
3	H_2O_2 ($8,8 \text{ mol l}^{-1}$), después $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ($1,0 \text{ mol l}^{-1}$) a pH 2	Fracción oxidable
*Residual	HF 20M, después HNO_3 2M	Matriz silicatada

La determinación de los metales se llevó finalmente a cabo mediante un equipo de espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) de la casa Perkin-Elmer, modelo ELAN 6000, en las instalaciones del Macaulay Institute de Aberdeen (Reino Unido), bajo la supervisión del Doctor Jeffrey R. Bacon.

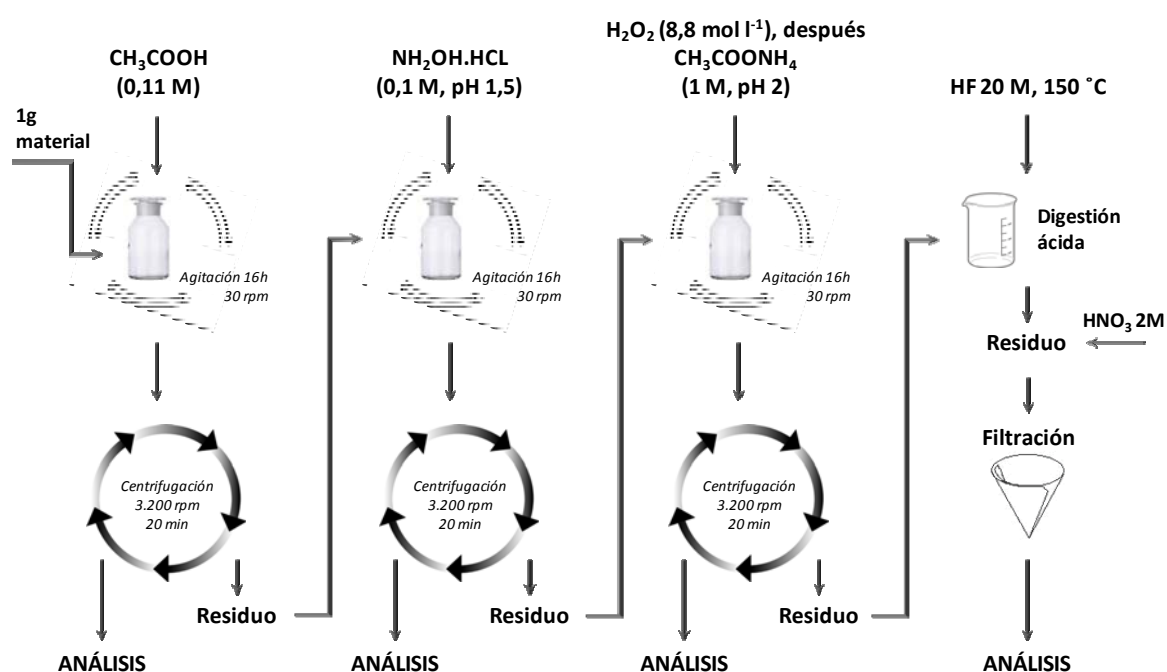


Figura 23. Diagrama esquemático del procedimiento de extracción secuencial realizado.

III.3.2.5 Estudio de la fase acuosa de los poros mediante *pore pressing*

Para conocer el estado de los metales en la fase acuosa de la red de poros de los tres materiales, se ha aplicado la técnica conocida como pore pressing (Longuet *et al.*, 1973; Haque y Kayyali, 1995). Esta se basa en la aplicación, mediante una prensa hidráulica (Figura 24), de enormes presiones a la muestra de material poroso.

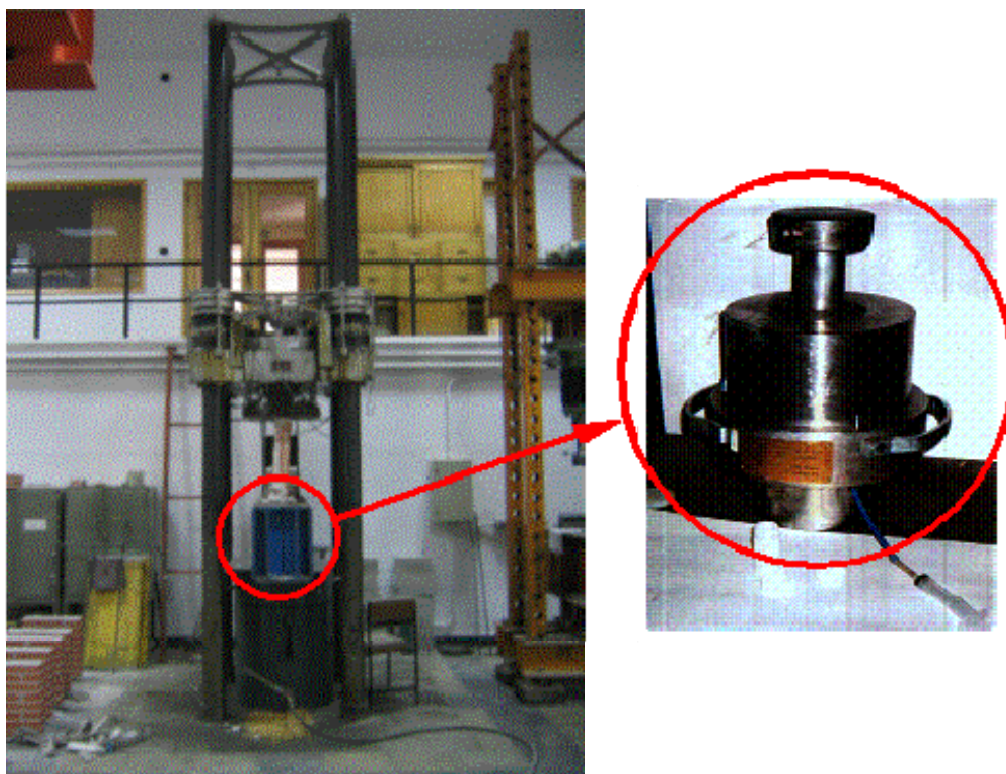


Figura 24. Prensa hidráulica y dispositivo empleado para extraer mediante pore pressing la solución interna de materiales porosos saturados.

El proceso consiste en ejercer la presión sobre un pistón que se desliza hacia el interior de un soporte metálico en el que se introduce la muestra. Se produce en primer lugar la rotura de la misma, seguida de la consolidación de los fragmentos y, por último, la exudación de la disolución contenida en la red de poros del material. El volumen de disolución finalmente obtenido se recoge en una pequeña jeringa, situada al extremo de un tubo capilar procedente del interior del dispositivo.

En concreto, para el presente ensayo se aplicó una presión creciente hasta 480 MPa, aplicada en una serie de intervalos, y se recogieron volúmenes de muestra de entre 5 y 15 ml para probetas de ladrillo y mortero, respectivamente, para su posterior análisis.

En cuanto a la fase sólida del material contaminado, se ha realizado un estudio de las fases cristalinas en que se encuentran los contaminantes al entrar en contacto con los

materiales estudiados. Para ello se empleó una probeta de cada uno de los tres materiales que, tras ser saturada en disolución de metales según el procedimiento de saturación a vacío descrito en el apartado III.3.1.2.2, fue finamente molida. El polvo resultante fue analizado para su identificación por difracción de rayos X en un equipo PHILIPS PW 1710.

III.3.2.6 Determinación del potencial Z de los materiales estudiados

Con vistas a la aplicación de campos eléctricos como medio de descontaminación de materiales porosos, y considerando la notable importancia que el establecimiento de flujo electroosmótico tiene en el proceso, se estimó oportuno el estudio de las condiciones óptimas para maximizar el llamado potencial zeta (ζ), que, como se expuso en el primer Capítulo, es el principal factor que determina la generación de este flujo.

Con ese fin se ha determinado el potencial zeta de los tres materiales mediante ensayos electroforéticos realizados en el dispositivo Z-metro descrito en el apartado III.2.6. Para ello, se emplearon 0,1 gramos del mismo polvo contaminado de los tres materiales expuesto en apartados anteriores, inmerso en 50 ml de cada una de las disoluciones consideradas hasta este punto, y en las mismas concentraciones indicadas anteriormente. Con estas suspensiones se llenó la celda electroforética y se determinó el potencial zeta de los materiales, insertando los electrodos del equipo y determinando la velocidad de las partículas bajo la acción del campo eléctrico aplicado.

III.3.3 DESCONTAMINACIÓN ELECTROKINÉTICA DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Este apartado recoge todos los ensayos destinados a estudiar la eficiencia de extracción de los elementos contaminantes introducidos en probetas de mortero, ladrillo y granito mediante el método de saturación a vacío descrito con anterioridad.

III.3.3.1 Celda de migración electrocinética

Este dispositivo, representado en la Figura 25, se ha empleado tanto en los ensayos para la obtención de coeficientes de difusión como para los ensayos de descontaminación de metales en probetas contaminadas.

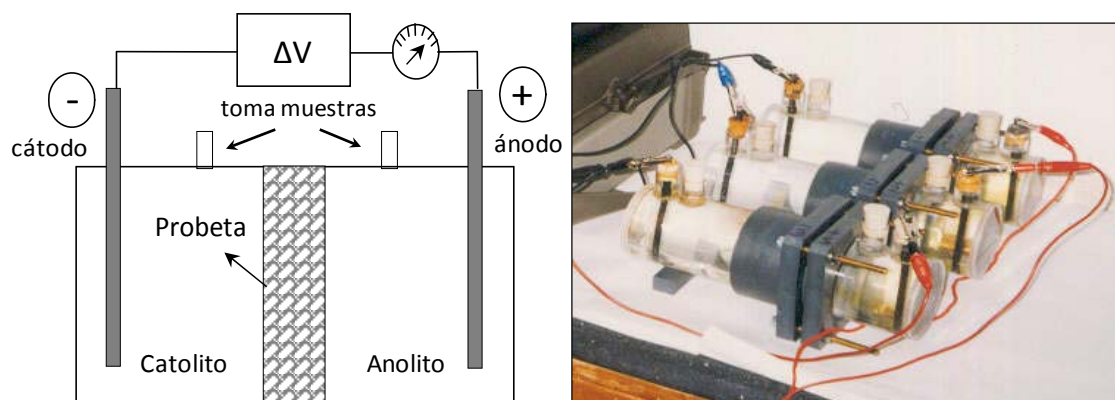


Figura 25. Esquema de la celda de migración electrocinética y disposición típica de un experimento.

Su fundamento es el mismo que el de la celda utilizada en el desarrollo del método estándar AASHTO T277-83 (Whiting, 1981), así como el de la diseñada para los ensayos de difusión natural (Page *et al.*, 1981), pero introduciendo los electrodos en las disoluciones. De este modo, una vez conectado el campo eléctrico, los iones presentes en las cámaras electrolíticas migran hacia el electrodo de signo contrario de la celda, atravesando la pastilla de material poroso situada en el centro del dispositivo (Figura 26).

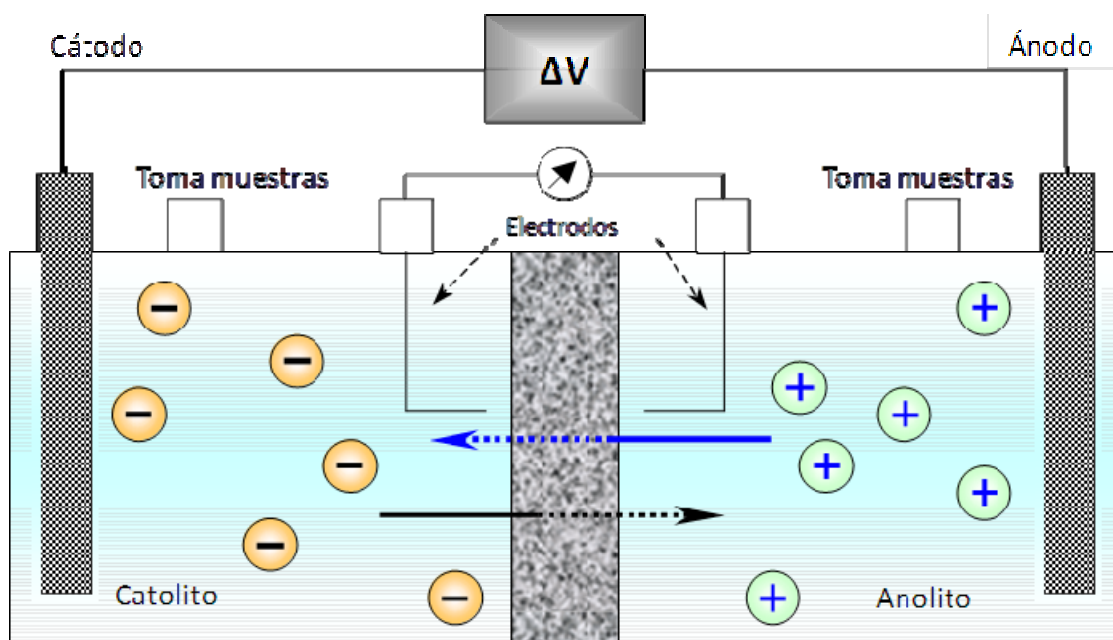


Figura 26. Diagrama esquemático del funcionamiento de la celda electrocinética, una vez conectado el campo eléctrico. Los iones disueltos en ambas cámaras electrolíticas migran hacia sus electrodos de signo contrario, además de sufrir los fenómenos electroosmóticos correspondientes.

Se trata de una celda compuesta por dos cámaras cilíndricas, que contienen determinadas disoluciones según el tipo de ensayo, entre las cuales se coloca la probeta a ensayar.

Una de las dos partes de la celda forma un receptáculo para la probeta. Este elemento es de mayor longitud que la pastilla, de forma que en el mismo se puede introducir, hasta hacer tope con la probeta, la otra parte de la celda, equipada con un anillo tórico encastrado, que hace que las dos mitades formen un conjunto completamente estanco en sí mismo.

Las partes de la celda en que se coloca la probeta se fabrican en PVC, mientras que las cámaras que contienen las disoluciones son de metacrilato transparente, con objeto de ver la evolución de las mismas y el estado de los electrodos.



Figura 27. Detalle de la celda de migración empleada, con detalle de las cámaras del anolito y catolito, los tornillos roscados y las juntas tóricas.

Con objeto de evitar fugas y mezclas del líquido entre las dos cámaras, la estanqueidad de ambas debe ser total, ya que cada una de ellas contiene una solución distinta. Para lograr esto se han empleado, además, juntas tóricas para absorber en lo posible las irregularidades de la probeta, y se ha depurado al máximo el corte de la misma. El cierre final entre las dos cámaras se realiza mediante espárragos roscados M6 fabricados en latón, de 10 cm de longitud.

Cada cámara tiene unas dimensiones de 63 mm de diámetro interno por 110 mm de longitud, un volumen aproximado de 350 cm³ y está provista de 2 tubuladuras de 20 mm de diámetro interno por 20 mm de altura, también de metacrilato, para introducir

los electrodos y para la toma de muestras, cuyo cierre se realiza mediante tapones de caucho. La sección de paso de los iones a través de la probeta cilíndrica durante los ensayos es de $31,17 \text{ cm}^2$.

Un detalle de la celda empleada puede observarse en la Figura 27, donde se muestran las dos cámaras con las juntas que aseguran la estanqueidad total y los espárragos roscados, además de los pequeños grifos instalados en la parte inferior de cada compartimento, cuya misión es facilitar el vaciado de la celda al final del ensayo.

III.3.3.2 Coeficientes de difusión de contaminantes en el estado estacionario

En general, puede decirse que la migración electroquímica de un ion hacia el compartimento destino de la celda de migración, descrita en el apartado anterior, sigue una evolución que consta de tres etapas, que se describen a continuación y se esquematizan en la Figura 28:

- **Etapas 1:** Periodo inicial en el que apenas se observa presencia del ion en el compartimento de destino. Se atribuye al tiempo de paso que tardan los iones en atravesar la red de poros del material, y en el que se producen los correspondientes procesos de interacción con la matriz sólida.
- **Etapas 2:** Se observa un crecimiento lineal de la concentración del ion con respecto al tiempo. La pendiente de la recta obtenida, junto a las condiciones de potencial efectivo e intensidad, así como la temperatura, determinarán, para cada especie iónica y espesor de pastilla, el coeficiente de difusión efectivo, según se comentó en el apartado de “Procedimiento Experimental”.
- **Etapas 3:** La concentración de especie iónica en el compartimento destino apenas aumenta en esta última etapa, momento que suele indicar el fin del ensayo.

Para ello, tras sellar la probeta entre las dos cámaras de la celda, se llena uno de los compartimentos, el compartimento fuente, con una disolución de concentración conocida en la especie cuyo coeficiente se quiere determinar, y el otro, el compartimento destino, con agua destilada. Como se aprecia en la Tabla 11, para la determinación del coeficiente del ion cloruro, el compartimento fuente es el catolito, que se llena con una disolución de NaCl 1M, mientras que en el caso de los contaminantes, el anolito hace de fuente, con una disolución 0,05M de Cs, Sr, Co, Cd Cu y Pb introducidos todos en forma de sales de cloro.

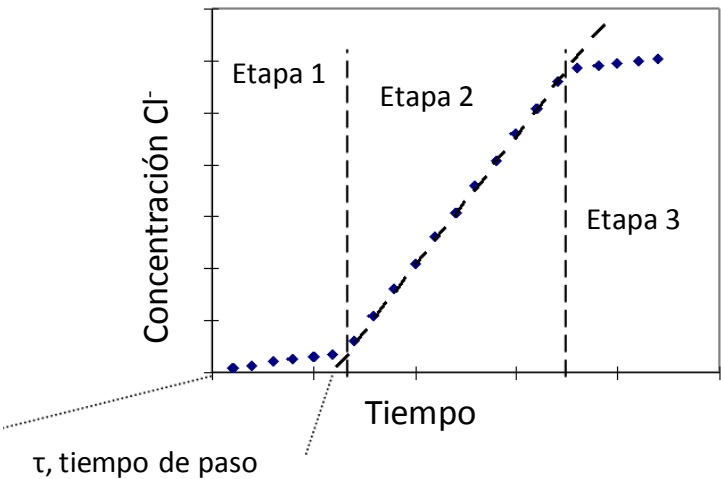


Figura 28. Esquema de las 3 etapas presentes en la migración iónica a través de un material poroso.

A través de los orificios situados en la parte superior de cada cámara de la celda se introducen unos electrodos, entre los que se aplica una diferencia de potencial, con la polaridad conectada de manera que el electrodo de signo contrario al de los iones objeto de estudio esté situado al otro lado de la probeta, de tal modo que se fuerza la migración de éstos a su través. Por esta razón, en los ensayos de difusión de contaminantes, la disolución fuente se coloca en el anolito, para inducir la migración de los cationes metálicos hacia el cátodo situado al otro extremo de la celda.

Tabla 11. Resumen de ensayos realizados para la determinación de coeficientes de difusión en estado estacionario.

	Catolito	Anolito	Probeta Contaminada	Electrodos	Voltaje
Cloruros	NaCl 1M	Agua dest.	No	Acero	12 V
Contaminantes	Agua dest.	Disolución 0,05M Cs, Sr, Co, Cd, Cu y Pb	No	Acero	12 V

Periódicamente, se extraen muestras de 50 ml en ambos compartimentos para determinar la concentración del elemento en estudio, mientras que el volumen total de disolución se mantiene constante con la adición del mismo volumen de las disoluciones con las que se llenaron inicialmente ambas cámaras. Con esto se evita una

posible reducción del área efectiva de paso de iones a través de la pastilla como consecuencia de una disminución del volumen de líquido.

Los equipos utilizados para aplicar la diferencia de potencial fueron fuentes de tensión/corriente Hewlett Packard modelo HP E3611A (Figura 29 izda.), con regulación de línea a voltaje continuo de menos de 0,01% más 2 mV para cualquier cambio de tensión de línea dentro de la entrada nominal, y menos de 200 V rms y 2 mV pico a pico de rizado y ruido.

La duración del ensayo viene determinada por el establecimiento del llamado estado estacionario, en el que se registra un paso de iones constante a lo largo del tiempo. Una vez superada esa fase el ensayo termina.

En cada una de las muestras tomadas se determinaron los siguientes parámetros:

- Concentración de la especie catiónica de interés en cada caso mediante FRX.
- pH (electrodo ORION, PH-metro CRISON modelo 501).
- Conductividad eléctrica (electrodo ORION, Conductímetro CRISON modelo 522).



Figura 29. Equipos empleados en los ensayos electroquímicos. Izda.: fuente de alimentación empleada. Dcha.: registrador automático de datos.

Por último, a lo largo de todos los ensayos se registró, cada hora, tanto la corriente que circulaba por la celda como la diferencia de potencial efectiva a ambos lados de la probeta mediante un registrador automático de datos Agilent modelo 34970 A (Figura 29 dcha.).

III.3.3.3 Descontaminación de materiales en celda electrocinética

Dentro de este apartado se engloban todos los ensayos destinados a la extracción de contaminantes mediante la aplicación de campos eléctricos.

Para ello se utilizó la celda electrocinética descrita en el apartado III.3.3.1, pero con algunas variaciones introducidas. En todos los casos, se colocó en el dispositivo experimental un pequeño tubo capilar de silicona en un orificio situado en la parte superior de cada una de las dos cámaras que forman la celda, para que actuara como rebosadero natural del volumen de disolución desplazado por efecto del fenómeno electroosmótico. En efecto, este hecho es muy necesario si se tiene en cuenta que los voltajes aplicados en este tipo de ensayos son muy superiores a los 12 V empleados en los ensayos de determinación de coeficientes de difusión descritos anteriormente.

En esencia, se trata de un procedimiento similar al descrito para la determinación de coeficientes de difusión, con diversas salvedades. La más importante es que la probeta situada en medio de la celda electroquímica no se encuentra en estado natural, sino saturada en contaminantes mediante el método de vacío descrito con anterioridad. Además, las disoluciones empleadas son diferentes, atendiendo su uso y disposición a varios factores fisicoquímicos.

Para empezar, los anolitos se han rellenado de inicio con agua destilada, pues la reacción ácida del ánodo favorece la disolución de los contaminantes. En cuanto a los catolitos, se ha optado por agentes orgánicos fácilmente degradables, de acción complejante y de carácter ácido. De esta manera, los contaminantes que, bien por migración eléctrica o bien por arrastre electroosmótico, pasen al compartimento anódico, se mantengan en estado disuelto y por tanto analizable, dadas las condiciones ácidas del medio.

Como se observa en la Tabla 12, las disoluciones empleadas para rellenar los catolitos han sido EDTA, ácido acético, ácido cítrico y ácido oxálico. Mención especial merece el ensayo realizado con agua destilada en el catolito y Na_2CO_3 en el anolito, que obedece a los notables flujos electroosmóticos observados en experiencias previas del grupo de trabajo (Castellote *et al.*, 2003).

En cuanto al voltaje aplicado, el criterio a seguir fue exclusivamente la consecución de unas densidades totales de corriente comparables entre los diversos ensayos, con objeto de evaluar las distintas eficiencias. Por este motivo, se aplicaron voltajes variables entre 12 y 75 voltios según la resistencia eléctrica del sistema en cada caso, de manera que la densidad de corriente total generada actuara como parámetro homogeneizador de los diferentes ensayos electroquímicos.

Tabla 12. Resumen de ensayos realizados para la descontaminación de Cs, Sr, Co, Cu y Cd en celda electroquímica.

Ensayo	Catolito	Anolito	Probeta Contaminada	Electrodos	Voltaje
Agua	Agua dest.	Agua dest.	Sí	Titanio	55
EDTA	EDTA 0,2M	Agua dest.	Sí	Titanio	25-50
Acético	Acético 0,2M	Agua dest.	Sí	Titanio	75
Oxálico	Oxálico 0,1M	Agua dest.	Sí	Titanio	25
Carbonato	Agua dest.	Na ₂ CO ₃ 1M	Sí	Titanio	12
Cítrico	Cítrico 0,2M	Agua dest.	Sí	Titanio	50

Para no interferir en el análisis de otros elementos, se eligió titanio para actuar de ánodo y cátodo, pues la reacciones electródicas que produce en ambos casos únicamente implican a la molécula de agua.

Finalmente, las muestras tomadas periódicamente en cada una de las dos cámaras se analizaron mediante FRX para determinar la cantidad de contaminante gradualmente extraída de la probeta inicialmente saturada.

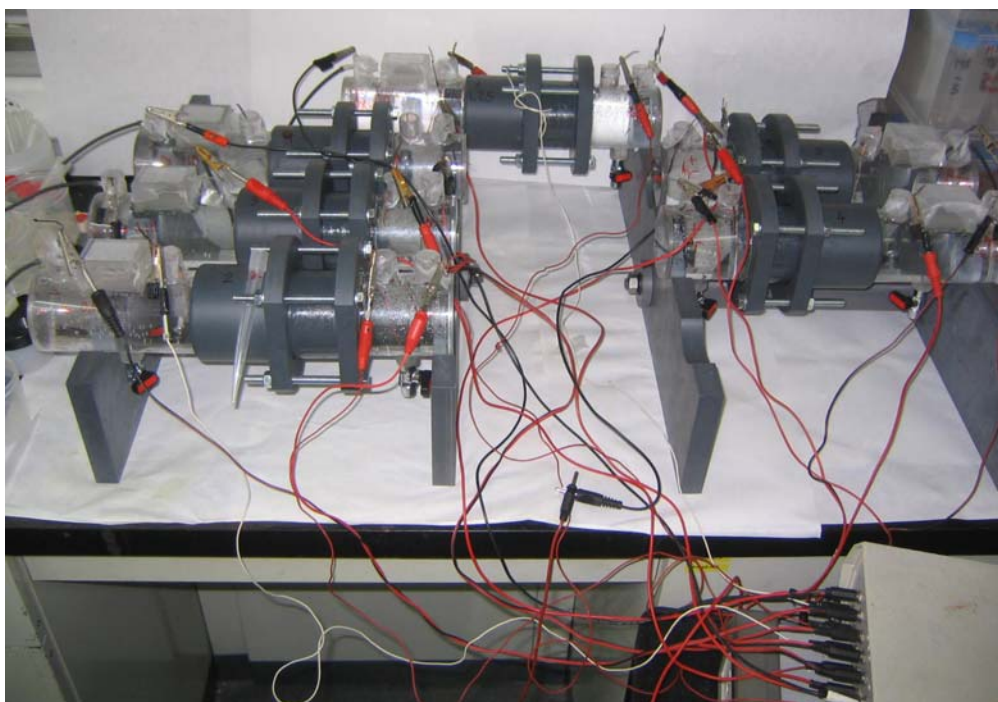


Figura 30. Ensayo de descontaminación de probetas en celda electroquímica.

III.3.3.4 Perfiles de extracción

Por último, con objeto de evaluar la eficiencia de los procesos de descontaminación aplicados y completar lo observado en los ensayos en celda electrocinética, se estudió la distribución espacial de los metales contaminantes en las probetas antes y después del tratamiento de descontaminación, mediante emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE).

○ Área de análisis de 3mm diámetro

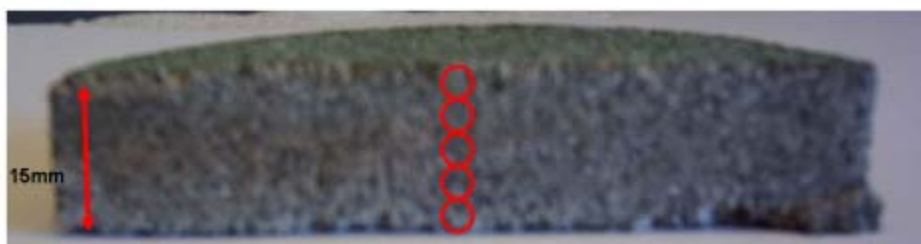


Figura 31. Detalle de los puntos de incisión del haz de protones sobre una probeta de mortero.

Para ello, se cortaron transversalmente las probetas para trazar una vertical en la que se realiza el análisis (Figura 31), distinguiendo las caras anódica y catódica en el caso de probetas sometidas a tratamiento en celda electroquímica. Las muestras se visionaron en un monitor de televisión a través de un sistema óptico, que permitió el correcto posicionamiento de la muestra y del haz sobre ella.

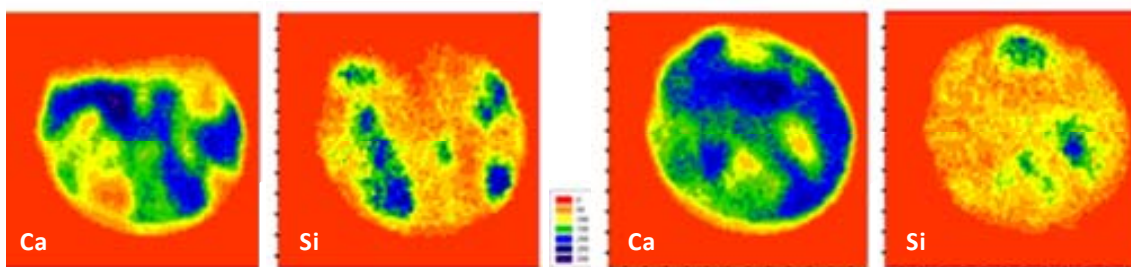


Figura 32. Área ocupada por calcio y silicio en la superficie analizada, a dos profundidades distintas de una probeta de mortero. Los colores más cálidos indican concentraciones más elevadas.

Como se aprecia en la Figura 32, donde se muestra un ejemplo de los diagramas obtenidos en el análisis de cada elemento, los granos de árido se localizan fácilmente por una gran presencia de silicio y ausencia de calcio.

Finalmente, una vez identificados los granos de árido, se seleccionó cuidadosamente el área de pasta de cemento en cada mapa de análisis obtenido, según se indica en la Figura 33.

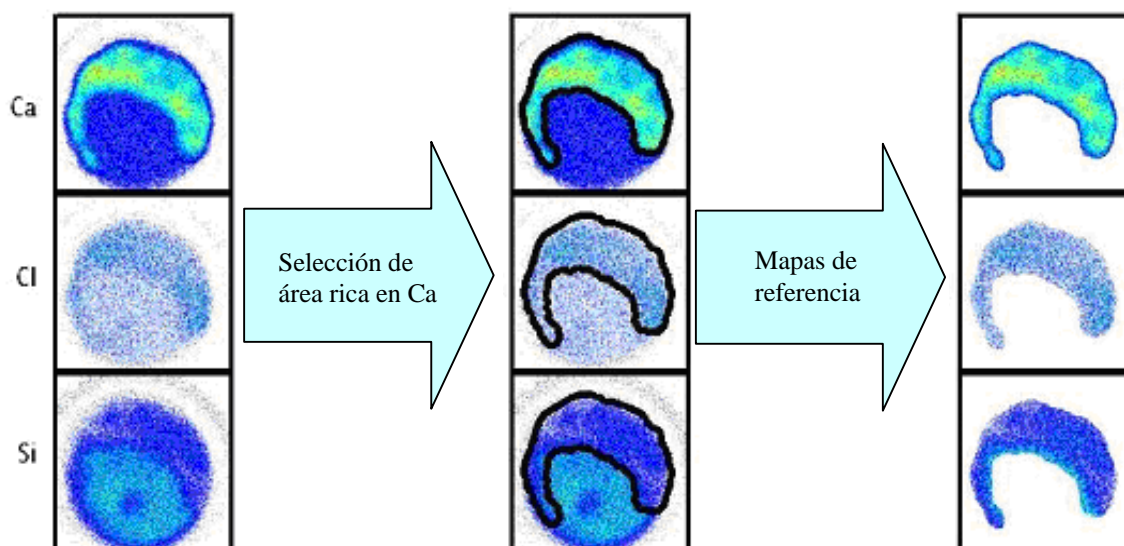


Figura 33. Proceso de normalización del análisis PIXE en probetas de mortero.

III.3.3.5 Tratamiento estadístico de los datos

Todos los análisis estadísticos realizados en el tratamiento de los datos de descontaminación fueron llevados a cabo mediante el empleo del programa STATISTICA.

Capítulo IV | Resultados y Discusión

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en los diferentes procedimientos y ensayos llevados a cabo.

IV.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En este primer apartado se describirán los materiales objeto de estudio, atendiendo tanto a sus características microestructurales como a las principales fases físico-químicas que los constituyen.

IV.1.1 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES

En la Tabla 1 se muestra un resumen de los datos obtenidos por porosimetría de intrusión de mercurio y análisis BET. Se observa que el granito presenta el menor valor de porosidad total de los tres materiales considerados, seguido de mortero y ladrillo, siendo este último con diferencia el material más poroso. Asimismo, el diámetro medio de poro sigue un orden similar, desde un valor no detectable para el granito, hasta las 0,55 micras del ladrillo. Los valores de densidad obtenidos oscilan entre los 1,92 g/cm³ del ladrillo hasta 2,55 g/cm³ del granito, que es el material más denso de los tres.

Con respecto al pH obtenido en las suspensiones de material pulverulento en agua, lo que se conoce con el nombre de pH de abrasión (Conde *et al.*, 2009), el ladrillo es un material moderadamente básico, es decir, es el material que produce una menor desviación de la neutralidad, con un valor de equilibrio de 7,8. Los otros dos materiales considerados provocan unas condiciones considerablemente alcalinas en la solución de equilibrio. Como era de esperar, la suspensión de mortero en agua alcanza un valor de pH superior a 12, por disolución de sus componentes básicos, como la Portlandita o Ca(OH)₂. El granito, por último, presenta un valor intermedio, de 9,15.

Tabla 13. Características microestructurales, pH y superficie específica del mortero, granito y ladrillo.

	Porosidad total (% vol)	Diámetro medio poro (μm)	Densidad (g/cm^3)	Superficie específica (m^2/g)	pH abrasión
Mortero	10,90	0,042	2,13	6,56	12,44
Granito	1,15	-----	2,55	0,14	9,15
Ladrillo	22,78	0,552	1,92	2,38	7,79

En cuanto a los valores de superficie específica obtenidos por la técnica de BET, el mortero presenta una superficie considerablemente superior a la del ladrillo y mucho mayor que la del granito. Se trata de un elevado valor que afecta a la intensidad de las interacciones que los contaminantes establecen en el seno de este material. Sin embargo, resulta muy pequeño en comparación con otros materiales adsorbentes, muy presentes en la bibliografía referida al tipo de contaminantes que se estudian en este trabajo (Tabla 14).

Tabla 14. Área superficial de diferentes superficies adsorbentes naturales.
(Kabata-Pendias y Pendias, 1984).

Adsorbentes	Área superficial (m^2g^{-1})
Arcillas y limos	20-270
Caolinita	7-30
Óxidos de Mn	30-300
Goethita	40-80
Arena	0,5-5

En la Figura 34 se representa la distribución de poros que presentan las 3 familias de materiales, obtenida tanto por porosimetría de intrusión de mercurio como por análisis superficial BET. Como se puede apreciar, los tres presentan cierta abundancia de poros de unas 100-400 micras; en el caso del granito esta porosidad corresponde a la total. Sin embargo, tanto ladrillo como mortero tienen una mayor proporción de poros de tamaño más pequeño. Concretamente, el ladrillo presenta su máximo de porosidad en torno a 2-7 micras y el mortero sobre 1 a 4 micras. Además, este último presenta una gran cantidad de poros por debajo de 0,1 micras, lo que concuerda con la elevada superficie específica comentada anteriormente.

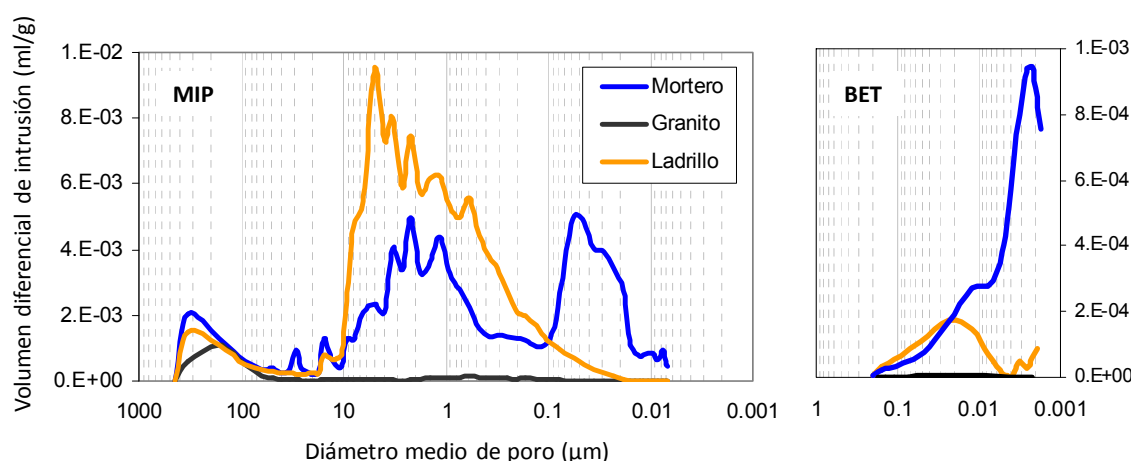


Figura 34. Distribución de tamaño de poros para mortero, granito y ladrillo, obtenida mediante porosimetría de intrusión de mercurio.

En la Tabla 15 se muestran los resultados obtenidos en el análisis elemental referido a óxidos, de los tres materiales. Como se puede observar, tanto granito como ladrillo son de naturaleza eminentemente silíceas, con porcentajes superiores al 70% de SiO_2 en ambos casos. El mortero, sin embargo, presenta una composición diferente, con mucha mayor presencia de óxido de calcio, derivada de su proceso de fabricación (ver apartado I.1.1).

Tabla 15. Composición química de los materiales utilizados.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O
Mortero	30,46	10,58	4,49	46,49	--	2,59	--	--
Granito	73,15	13,08	2,26	2,12	0,42	0,008	3,00	3,25
Ladrillo	73,54	14,20	5,38	1,64	1,40	0,013	0,63	2,65

Estos datos serán de enorme importancia a la hora de plantear un mecanismo de descontaminación de estos materiales. Concretamente, la reducida porosidad del granito probablemente hará difícil el movimiento de los iones a su través, mientras que el elevado área superficial del mortero planteará problemas para desorber y por tanto eliminar los contaminantes que este material contenga. De igual modo, los diferentes grados de alcalinidad de los materiales determinarán en gran medida la especiación de los metales estudiados.

IV.1.2 FASES CRISTALINAS

Los difractogramas de rayos X realizados para granito, ladrillo y mortero, en estado natural, se presentan en la Figura 35. El granito presenta la típica composición de cuarzo, feldespatos y micas, tan característica de este material, habiéndose identificado albita y biotita como el feldespato y mica predominantes, respectivamente. En el ladrillo también pueden encontrarse micas, aunque en mucha menor proporción, junto con cuarzo, plagioclasas, dióxido y silicatos magnésicos.

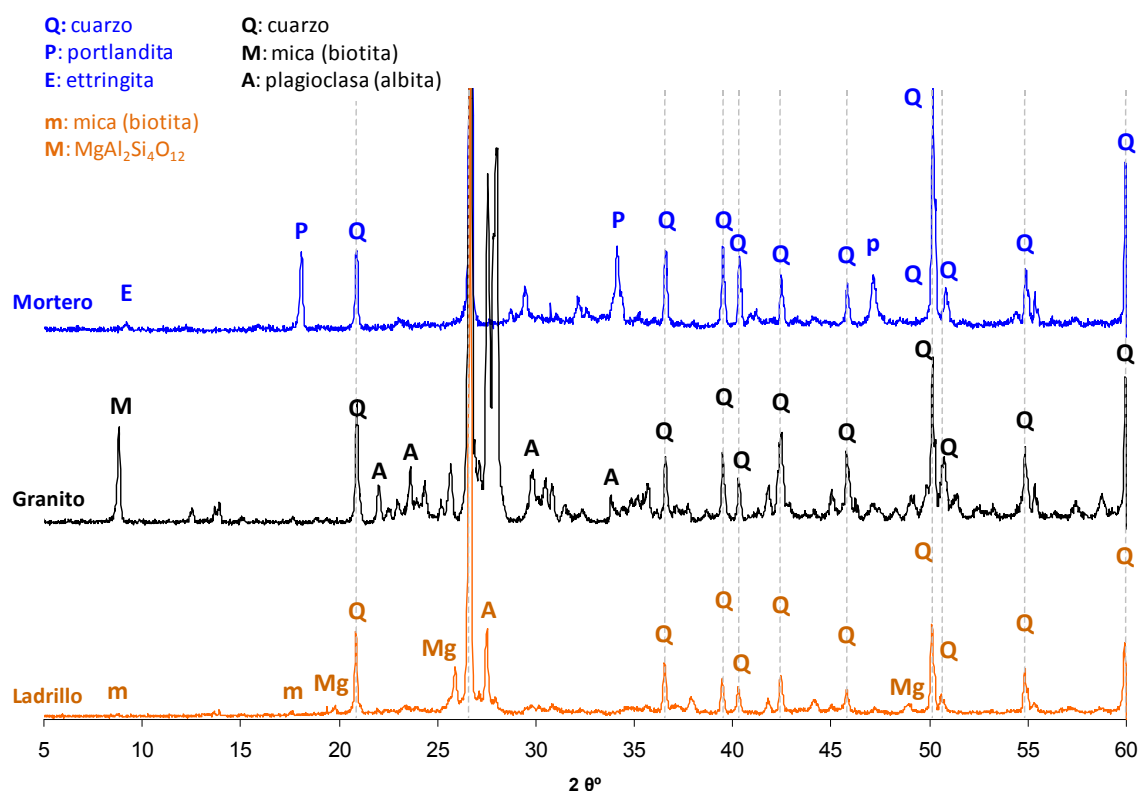


Figura 35. Difractogramas de rayos X del mortero, granito y ladrillo estudiados, en estado natural.

La composición del mortero, por el contrario, es bien diferente. En la figura se aprecian las fases principales típicas de este material que, aparte de la sílice de los áridos, son la Portlandita o $Ca(OH)_2$ y Ettringita. Por el contrario, el llamado gel CSH es difícilmente apreciable por DRX dado su carácter amorfo.

IV.2 SIMULACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

El procedimiento de simulación de la contaminación es de vital importancia para obtener un estado inicial de contaminación similar para todos los ensayos realizados con cada material, y especialmente unos porcentajes de extracción comparables que son los que finalmente determinarán la eficacia de las técnicas de descontaminación estudiadas. A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron con los dos métodos empleados: el procedimiento de saturación a vacío y el dispositivo llamado “*ponding*”, ambos descritos en el apartado de Procedimiento Experimental.

IV.2.1 SATURACIÓN EN CONTAMINANTES MEDIANTE VACÍO

Éste ha sido el método empleado para introducir los contaminantes en las probetas destinadas a los ensayos de descontaminación en celda electroquímica. En la Figura 36 se representa el volumen de disolución contaminante absorbido por gramo de cada material, en el proceso de saturación a vacío según la norma ASTM C 1202 – 97. En general puede decirse que, al someter las probetas a las mismas condiciones de vacío descritas en la norma, la absorción de disolución por parte de cada material es similar y, por lo tanto, si la concentración de la disolución también lo es, la cantidad de contaminantes absorbidos será parecida.

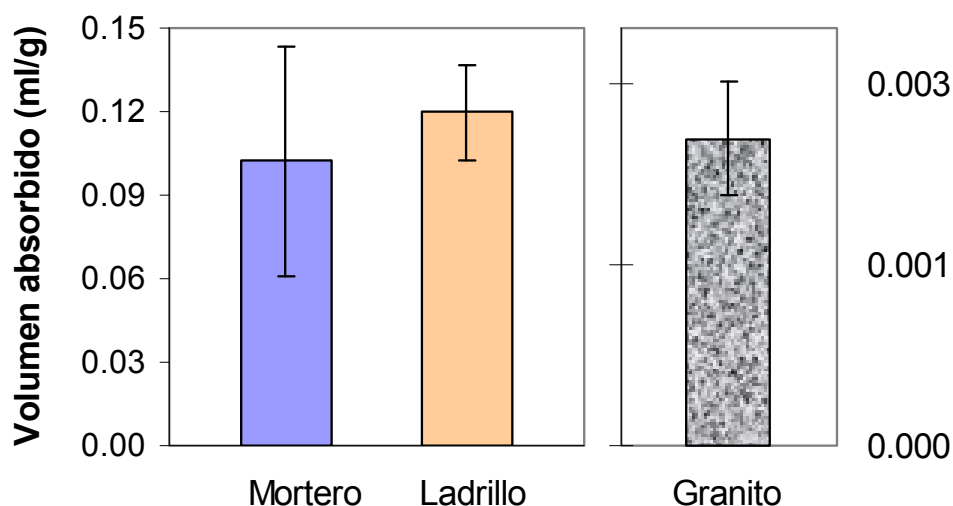


Figura 36. Absorción de disolución contaminante para cada uno de los tres materiales estudiados.

Conociendo la concentración de las disoluciones empleadas en los procesos de saturación a vacío y los volúmenes absorbidos por cada probeta se calculan las concentraciones iniciales de contaminante a los que irán referidos posteriormente los porcentajes de extracción. La media y desviación estándar de estas concentraciones se muestran, para cada material, en la Figura 37, donde se ha representado en una gráfica separada el granito dada la diferencia de escala observada.

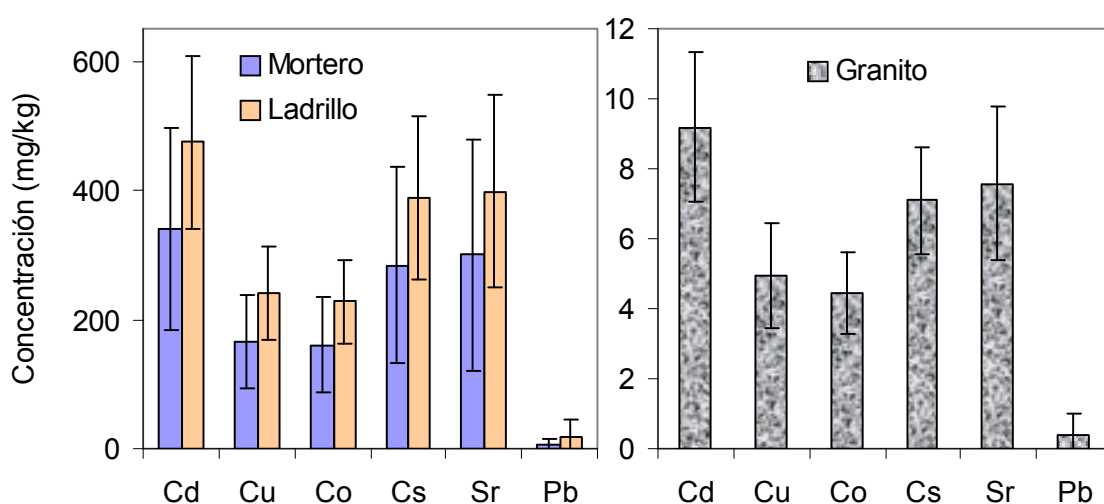


Figura 37. Concentración de contaminantes en las probetas obtenida mediante procedimiento de saturación a vacío según norma ASTM C 1202 – 97.

El volumen absorbido por saturación a vacío viene determinado por la porosidad eficaz de los tres materiales considerados, por lo que claramente se observa que el ladrillo es el material más absorbente, seguido del mortero y, a una gran distancia, el granito, que es muy poco poroso, como se vio en la Tabla 13.



Figura 38. Probetas de mortero, ladrillo y granito saturadas en contaminantes por la norma ASTM C 1202 – 97.

Con respecto al aspecto visual de las probetas tras el proceso de saturación a vacío, solo el mortero presenta signos evidentes de contaminación, pues adquiere una fuerte y homogénea tonalidad verdosa, tal como se aprecia en la **Figura 38**.

IV.2.2 CONTAMINACIÓN MEDIANTE EL MÉTODO “PONDING”

Este método se llevó a cabo con el fin de obtener los patrones reales de distribución de los metales en los materiales contaminados, mediante un estudio de microscopía posterior al proceso de penetración de contaminantes.

Se han puesto de manifiesto importantes diferencias en la distribución de metales en el interior de las probetas de mortero, granito y ladrillo. En los tres materiales puede observarse que una proporción grande de los metales añadidos queda retenida en la superficie de las probetas. Sin embargo, la penetración de los metales hacia el interior de las mismas es muy diferente.

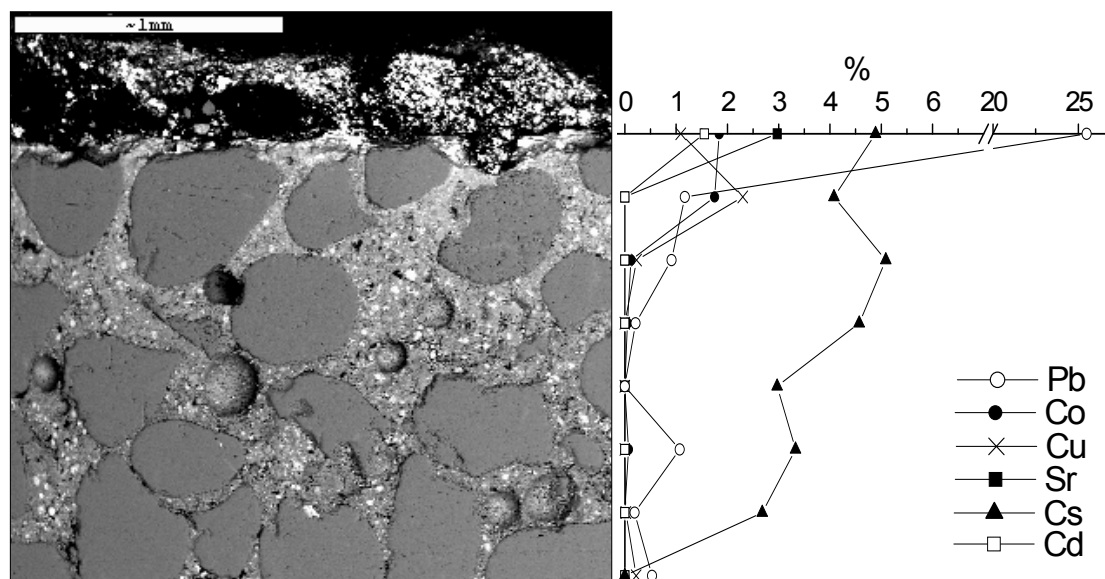


Figura 39. Distribución de metales en mortero, con microanálisis en profundidad de la pasta de cemento, para las especies estudiadas.

Como se aprecia en la micrografía del mortero (Figura 39), los contaminantes se distribuyen homogéneamente en toda la matriz de pasta de cemento. Mediante microanálisis se ha detectado un gradiente decreciente de concentración a medida

que se profundiza en el material, alcanzándose valores indetectables a partir de 2 mm de profundidad.

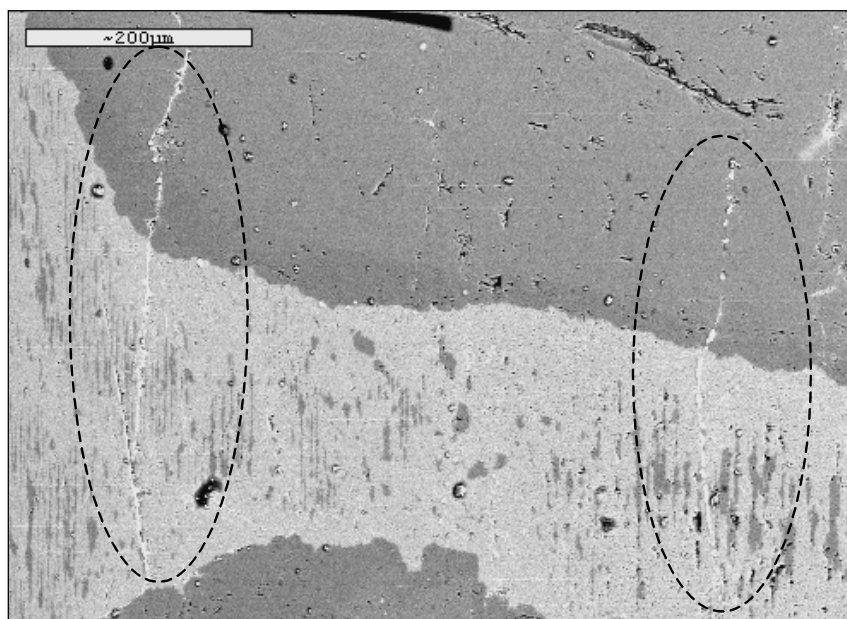


Figura 40. Distribución de metales en granito, con detalle de la ubicación de los metales en las fracturas naturales del material.

En el granito, en cambio, los metales sólo se ubican en las escasas microfracturas que lo recorren en su parte más superficial, sin haber rastro de los mismos en el seno del material. Como ejemplo, en la Figura 40 se pueden observar dos microfracturas en sentido vertical, conectadas con la parte superficial, con gran contenido de metales. Este patrón de distribución tan heterogénea sin duda tendrá importantes consecuencias en la dinámica de los metales estudiados sobre este material, como se verá más adelante.

Por último, la distribución de metales en el ladrillo muestra rasgos de los dos casos anteriores, pues aun habiendo una clara preferencia por las grietas del material, existen también numerosas inclusiones en la matriz del mismo, como puede observarse en la Figura 41, donde los partículas brillantes representan acumulaciones de elementos metálicos, caracterizados principalmente como asociaciones de Cd, Cs y Cl.

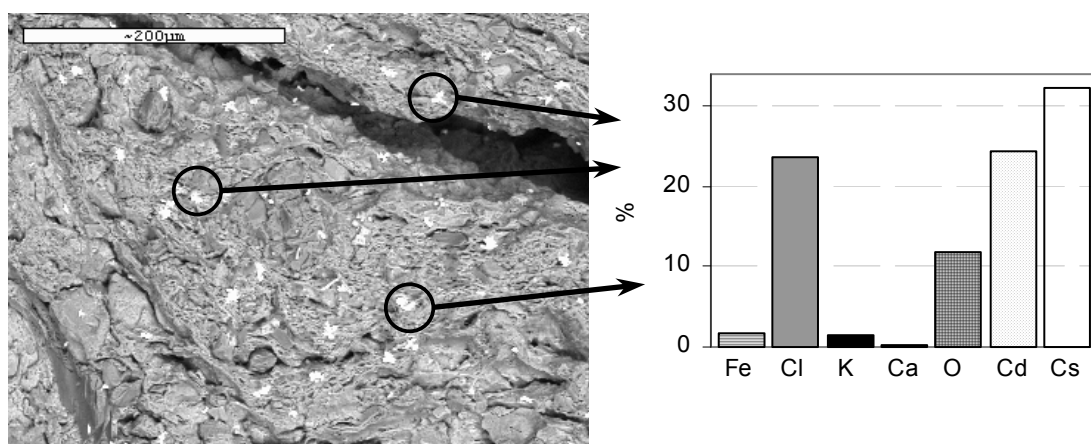


Figura 41. Distribución de metales en ladrillo contaminado por el sistema de punding, con microanálisis de los agregados de mayor tamaño encontrados.

IV.2.3 ESPECIACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EN LOS MATERIALES

Una vez llevados a cabo los diferentes procedimientos para incorporar los contaminantes a los tres materiales, se ha estudiado el estado en que se encuentran estos elementos en el interior de las matrices. Se describe a continuación el correspondiente estudio, atendiendo tanto a la distribución de metales en estado disuelto o precipitado, como a la posterior especiación de la fracción precipitada en distintas fases sólidas de los materiales.

IV.2.3.1 Fases acuosa y sólida

Para determinar la concentración de contaminantes en la solución interna de los poros, se ha realizado un proceso de extracción por el método de *pore-pressing*, descrito anteriormente. En la Figura 42 se representan las concentraciones de contaminante absorbidas por cada material en el proceso de saturación, y la proporción de los mismos que queda retenida en la fase sólida.

Se aprecia que el estado de los contaminantes en la solución interna de las probetas es muy diferente dependiendo del material y elemento considerado, si bien la cantidad de disolución contaminante absorbida por los dos materiales es muy similar. Por materiales, las condiciones fuertemente alcalinas de la solución interna del mortero favorecen en gran medida la precipitación de los metales y el correspondiente alojamiento en fase sólida. Este comportamiento se observa especialmente en los casos de Co, Cd, Cu y Pb, que se disponen por completo en la fase sólida del mortero.

En cambio, Sr y, sobretudo, Cs, muestran una precipitación proporcionalmente menor, con valores en disolución superiores al 50% para este último.

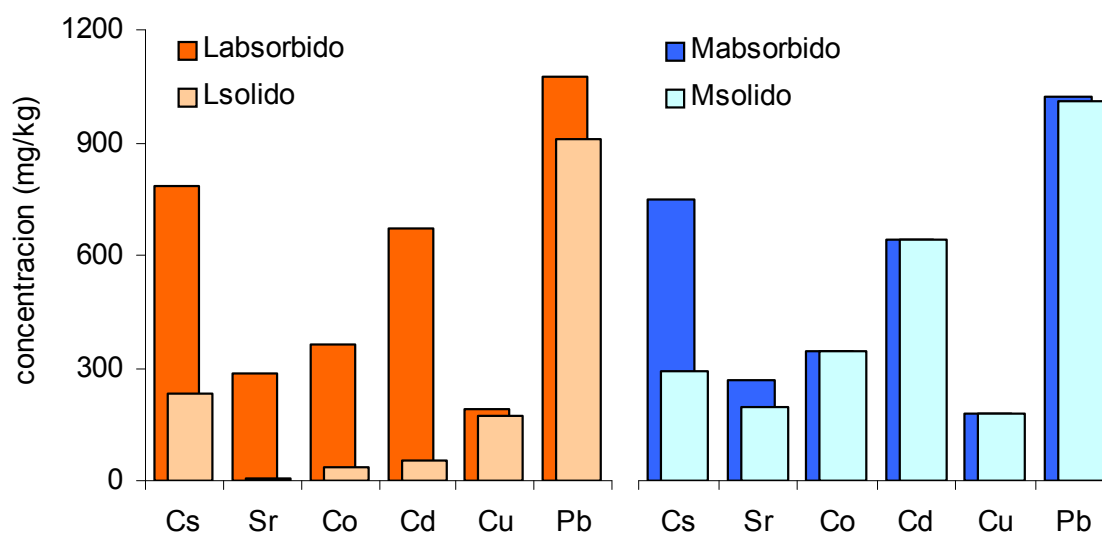


Figura 42. Proporción de contaminantes en fase sólida respecto de los niveles introducidos en el proceso de saturación a vacío.

Por el contrario, la proporción de elemento en fase sólida en el ladrillo es mucho menor en todos los casos a excepción del cobre, para el que se observa una precipitación casi total. No obstante, se sigue apreciando en todos los casos una pequeña fracción que queda retenida por interacciones con el material.

Por último, no se ha aplicado la técnica de *pore-pressing* al granito, pues la escasa porosidad de este material impide la obtención de muestras representativas.

Para completar el estudio, se ha realizado un análisis de las fases cristalinas de los materiales contaminados mediante DRX, haciendo especial hincapié en los elementos contaminantes introducidos en el proceso de saturación a vacío. Los principales resultados se muestran a continuación.

En la Figura 43 se muestran las principales variaciones observadas en el ladrillo contaminado, habiéndose detectado fases cristalinas de estroncio y cadmio, en asociación con grupos clorados y carbonatados, respectivamente. Asimismo, se forma un precipitado mixto de estroncio y cobre, en forma de óxido.

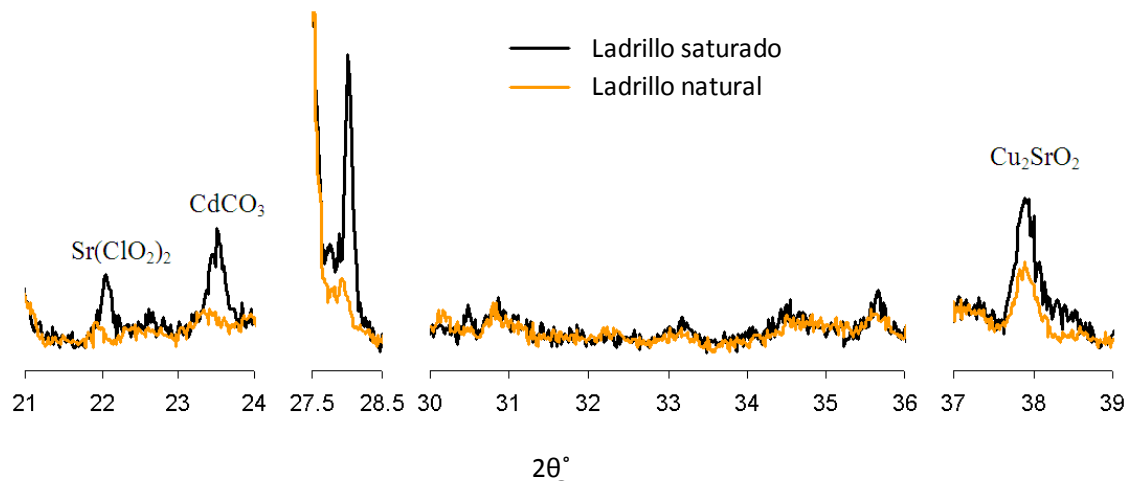


Figura 43. Difractogramas de ladrillo natural y ladrillo saturado en metales.

Mediante microscopía electrónica de barrido se ha identificado esta formación de cristales de carbonato de cadmio que aparece en el proceso de saturación del material con contaminantes, como se aprecia en el centro de la Figura 44a, con un cristal de tipo romboidal de unas 10 micras de longitud.

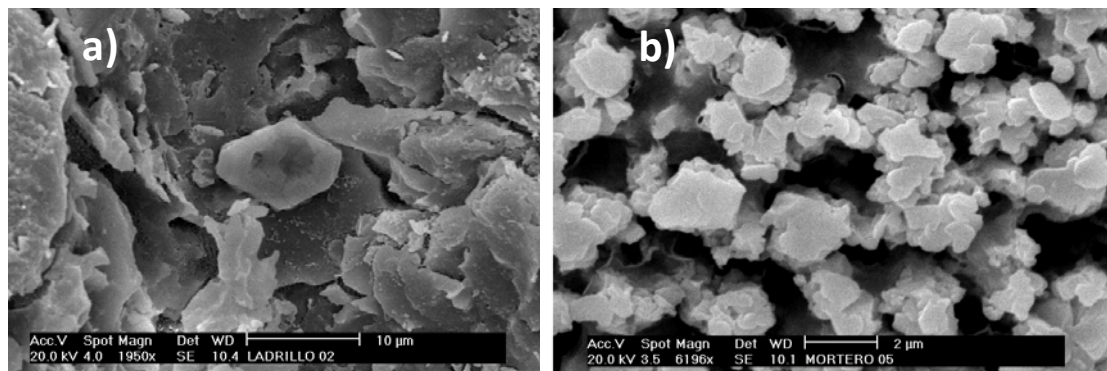


Figura 44. Micrografías SEM: a) ladrillo saturado en metales con detalle de un cristal romboidal de carbonato de cadmio en el centro; b) acumulaciones de cadmio precipitado en forma de cloruro, en mortero saturado.

En el mortero apenas se han detectado fases cristalinas con los metales contaminantes, salvo ciertas acumulaciones en forma de pequeños cristales de cloruro de cadmio (Figura 44b). Los difractogramas muestran ciertas trazas de cesio en coordinación con silicatos de aluminio (Figura 45). El hecho más destacable observado por DRX es la disolución de la portlandita o hidróxido cálcico en el proceso de saturación.

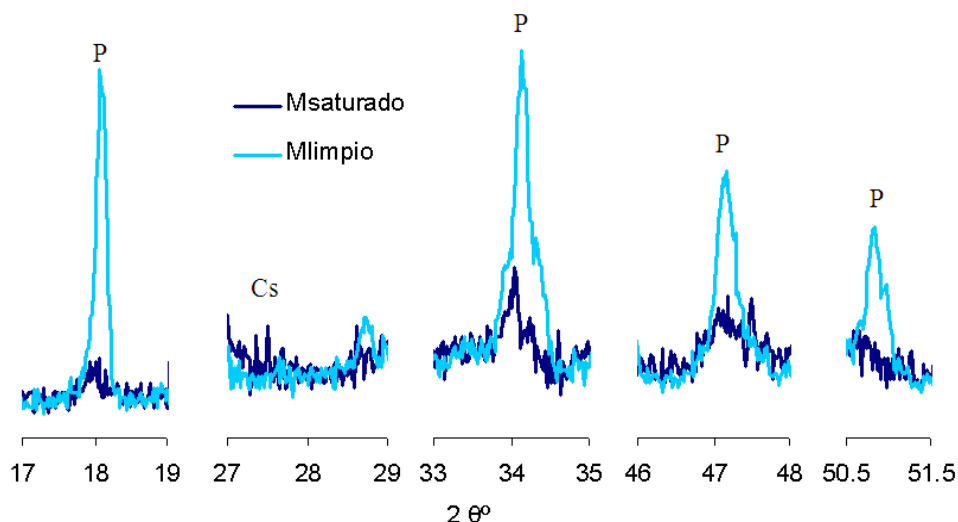


Figura 45. Difractogramas de mortero natural y mortero saturado en metales
(P: Portlandita, Ca(OH)_2 ; Cs: CsAlSiO_4).

Por último, en la Figura 46 se presentan los difractogramas de granito limpio y saturado en metales, donde se aprecia la formación de cristales de estroncio en forma de cromato, y de silicato de cobalto en mucha menor medida.

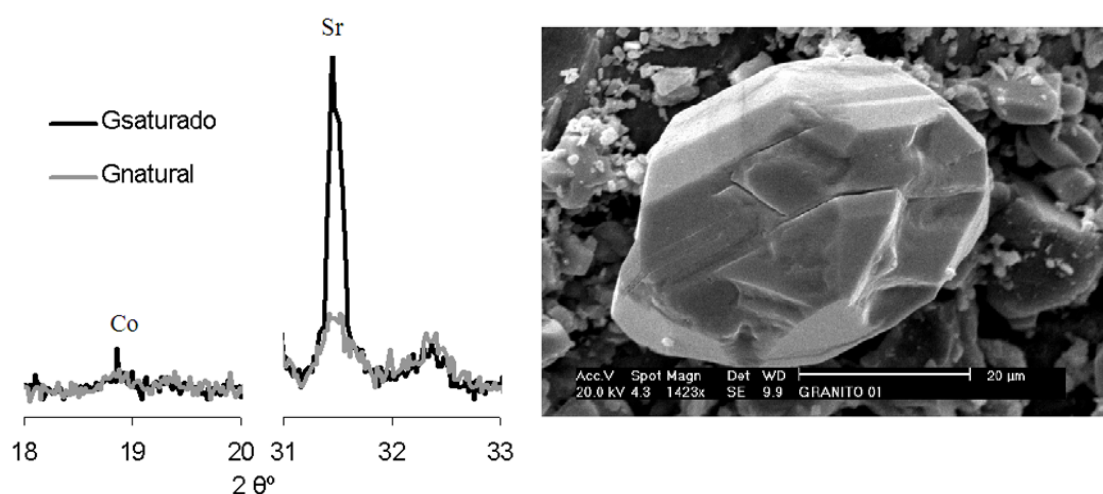


Figura 46. Izquierda: Difractogramas de granito natural y granito en metales (Co: Co_2SiO_4 ; Sr: $3(\text{Sr}, \text{K}_2)\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Derecha: Micrografía SEM de un cristal hallado en la muestra de granito, de cloruro mixto de cesio y cadmio.

IV.2.3.2 Extracción secuencial

La obtención de la concentración total de un contaminante en un medio por un simple proceso de disolución es a menudo un indicador muy pobre de la toxicidad real que éste supone para el medio circundante. Es mucho más completo determinar su

biodisponibilidad, o lo que es lo mismo, la fracción del mismo que, por su estado de especiación, puede entrar en contacto con los seres vivos.

A este respecto, se ha abordado el estudio de la especiación de los metales en las distintas fases sólidas que integran los materiales estudiados mediante un ensayo de extracción secuencial. Según el procedimiento descrito en el capítulo III y conocido como BCR, se ha clasificado los metales en cuatro categorías diferentes, según la agresividad de los agentes extractantes con que se desprenden del material. De este modo, se representa en la Tabla 16 y Tabla 17 y Figura 47 la distribución de los metales en las fases consideradas como “Intercambiable”, “Reducible”, “Oxidable” y “Residual”, para cada uno de los tres materiales analizados.

Tabla 16. Extracción secuencial realizada en materiales limpios sin contaminar. Valores de concentración obtenidos, en mg/kg, en cada etapa del proceso BCR, más los obtenidos en la digestión con HF. De cada valor se presenta la media y desviación estándar (entre paréntesis) de tres repeticiones. M: mortero; G: granito; L: ladrillo.

		Etapla I Intercambiable	Etapla II Reducible	Etapla III Oxidable	Etapla IV Residual	Total	% Recuperado
MATERIAL LIMPIO							
Cs	M	0,6 (0,3)	0,3 (0,1)	0,3 (0,2)	0,3 (0,3)	1,4	75
	G	0,4 (0,2)	1,2 (0,1)	0,4 (0,0)	2,0 (0,7)	4,0	186
	L	0,1 (0,1)	0,2 (0,1)	0,1 (0,0)	2,2 (1,3)	2,5	80
Sr	M	80,3 (1,9)	8,9 (4,6)	8,2 (2,5)	7,1 (5,0)	104,5	117
	G	2,2 (1,0)	1,7 (0,0)	1,2 (0,9)	33,8 (8,7)	38,9	92
	L	3,0 (0,1)	2,1 (0,1)	3,6 (1,4)	14,8 (1,6)	23,5	231
Co	M	1,4 (0,3)	0,7 (0,3)	0,6 (0,4)	1,1 (0,8)	3,8	120
	G	0,5 (0,2)	0,3 (0,1)	0,4 (0,4)	1,0 (0,3)	2,1	132
	L	0,5 (0,1)	0,3 (0,0)	0,1 (0,0)	2,9 (1,3)	3,8	108
Cu	M	8,0 (1,0)	8,9 (4,6)	2,9 (1,5)	3,0 (1,8)	22,9	102
	G	1,8 (0,6)	1,7 (0,0)	1,7 (0,5)	0,7 (0,2)	6,0	118
	L	0,9 (0,3)	2,1 (0,1)	1,2 (0,6)	5,4 (2,3)	9,6	81
Cd	M	0,7 (0,8)	0,0 (0,0)	0,1 (0,1)	0,1 (0,0)	0,9	362
	G	0,1 (0,2)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,1 (0,0)	0,3	170
	L	0,2 (0,3)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,3	115
Pb	M	3,2 (1,7)	12,9 (2,1)	1,5 (0,9)	2,3 (1,6)	19,9	104%
	G	0,5 (0,1)	2,8 (0,0)	1,1 (0,5)	10,6 (7,7)	15,0	69%
	L	0,2 (0,0)	0,5 (0,0)	0,4 (0,1)	13,9 (6,9)	15,0	76%

Observando la tabla, hay casos en los que el error entre la suma de porcentajes de recuperación de cada etapa y los obtenidos por digestión ácida difieren en más de un 20%. Sin embargo, la mayoría de esos casos corresponden a extracciones realizadas

con material limpio, para el que los valores de metal obtenidos son muy reducidos y los errores relativos por tanto muy grandes. En efecto, sólo en dos ocasiones el error excede del 20% para materiales contaminados, lo que indica una considerable adecuación del método a este tipo de materiales.

En primer lugar, cabe destacar la casi total ausencia de metales en los materiales originales sin contaminar, como era esperable. Tan sólo aparecen ciertas trazas de plomo en los tres materiales, en torno a 20 mg/kg, así como de estroncio, especialmente en el mortero, donde alcanza los 100 mg/kg.

Tabla 17. Extracción secuencial realizada en materiales saturados en contaminantes. Valores de concentración obtenidos, en mg/kg, en cada etapa del proceso BCR, más los obtenidos en la digestión con HF. De cada valor se presenta la media y desviación estándar (entre paréntesis) de tres repeticiones.

M: mortero; G: granito; L: ladrillo.

		Etapla I Intercambiable	Etapla II Reducible	Etapla III Oxidable	Etapla IV Residual	Total	% Recuperado
MATERIAL SATURADO EN CONTAMINANTES							
Cs	M	734,3 (130,4)	134,2 (87,1)	1,6 (0,6)	1,0 (1,0)	871,1	105
	G	61,7 (0,6)	13,3 (1,5)	2,0 (0,5)	1,3 (0,8)	78,3	97
	L	654,7 (71,3)	33,7 (5,0)	6,5 (1,2)	2,6 (1,9)	697,5	140
Sr	M	275,3 (5,6)	12,1 (1,8)	3,0 (2,1)	22,8 (15,0)	313,2	103
	G	21,8 (3,2)	2,6 (0,3)	0,8 (0,4)	27,5 (25,7)	52,7	109
	L	297,6 (35,1)	7,5 (1,9)	4,0 (0,2)	13,1 (7,4)	322,1	110
Co	M	231,9 (4,5)	27,2 (8,9)	0,4 (0,1)	1,3 (0,7)	260,8	106
	G	25,5 (3,0)	1,1 (0,0)	0,2 (0,1)	1,0 (0,4)	27,9	164
	L	328,2 (29,1)	9,5 (1,1)	3,1 (0,6)	3,6 (2,0)	344,5	105
Cu	M	464,5 (48,3)	79,4 (36,9)	2,3 (0,2)	3,5 (1,4)	507,4	108
	G	22,0 (5,3)	2,6 (0,0)	2,1 (0,1)	1,0 (0,2)	23,5	118
	L	340,1 (34,6)	11,6 (1,5)	3,9 (1,2)	5,4 (2,6)	351,3	103
Cd	M	630,6 (11,7)	14,95 (6,2)	0,2 (0,1)	0,0 (0,0)	645,7	110
	G	39,8 (0,5)	1,03 (0,1)	0,1 (0,0)	0,1 (0,0)	41,0	114
	L	617,9 (59,0)	2,79 (0,7)	0,5 (0,1)	0,1 (0,1)	621,4	101
Pb	M	8,0 (7,0)	39,3 (7,4)	0,7 (0,1)	2,9 (1,5)	50,8	117
	G	5,8 (0,0)	5,5 (0,7)	0,9 (0,2)	11,1 (8,5)	23,3	86
	L	8,5 (0,9)	6,8 (0,9)	0,7 (0,3)	13,2 (8,5)	29,2	100

La práctica totalidad de los metales adicionados en el procedimiento de saturación a vacío muestra un claro predominio de la fase intercambiable (etapa I), lo que da idea de la escasa o nula intensidad de sus interacciones con los tres materiales. Esto conlleva una gran facilidad para pasar al medio y contaminar por tanto las áreas en

contacto. El caso del plomo es bien distinto, pues al entrar en contacto con los tres materiales sólo una pequeña fracción permanece en estado intercambiable, mientras que la mayoría queda como fracción reducible (etapa II), especialmente para el caso del mortero. Esto sugiere el hecho de que este metal, al entrar en contacto con un material de base cemento tiene tendencia a interaccionar con fases oxidadas, probablemente por precipitar como PbO_2 . De hecho, incluso puede apreciarse en la figura un ligero ascenso en la cantidad de metal asociado a las fases residuales (etapa IV) de los tres materiales estudiados, lo cual sugiere el hecho de interacciones muy fuertes entre el mortero y las matrices silicatadas correspondientes.

En cuanto a los materiales, ladrillo y granito no favorecen la disposición de metales en estados diferentes al de intercambio. El mortero, en cambio, presenta una tendencia a albergar metales en estado reducible (etapa II), es decir, formando parte de fases oxidadas, principalmente cesio (16%), cobre (16%) y especialmente el ya citado plomo (90%).

Cabe destacar, por otra parte, la total ausencia de metales en estado oxidable (etapa III). Este hecho era muy previsible teniendo en cuenta que esta metodología de extracción secuencial fue especialmente diseñada para determinar la especiación de elementos en medios naturales, principalmente suelos y sedimentos, en los que la materia orgánica está presente en proporciones elevadas en muchos casos. Esta fase, debido a su estado altamente reducido, es la que se ve principalmente atacada por el extractante oxidante utilizado en esta etapa del ensayo. Sin embargo, los tres materiales estudiados hasta el momento carecen por completo de materia orgánica por ser puramente artificiales.

Por último, la proporción de metales en fase residual (Etapa IV) prácticamente no varía del estado natural al estado contaminado, salvo para el ya comentado caso del plomo. Esto indica, por una parte, que el extractante utilizado para la última etapa es razonablemente adecuado para este tipo de materiales constructivos, pese a estar originalmente destinado a disolver los minerales primarios y secundarios de muestras de suelo y sedimentos naturales. Además, confirma el hecho de que, en general, la interacción metal-material no es en ningún caso muy intensa

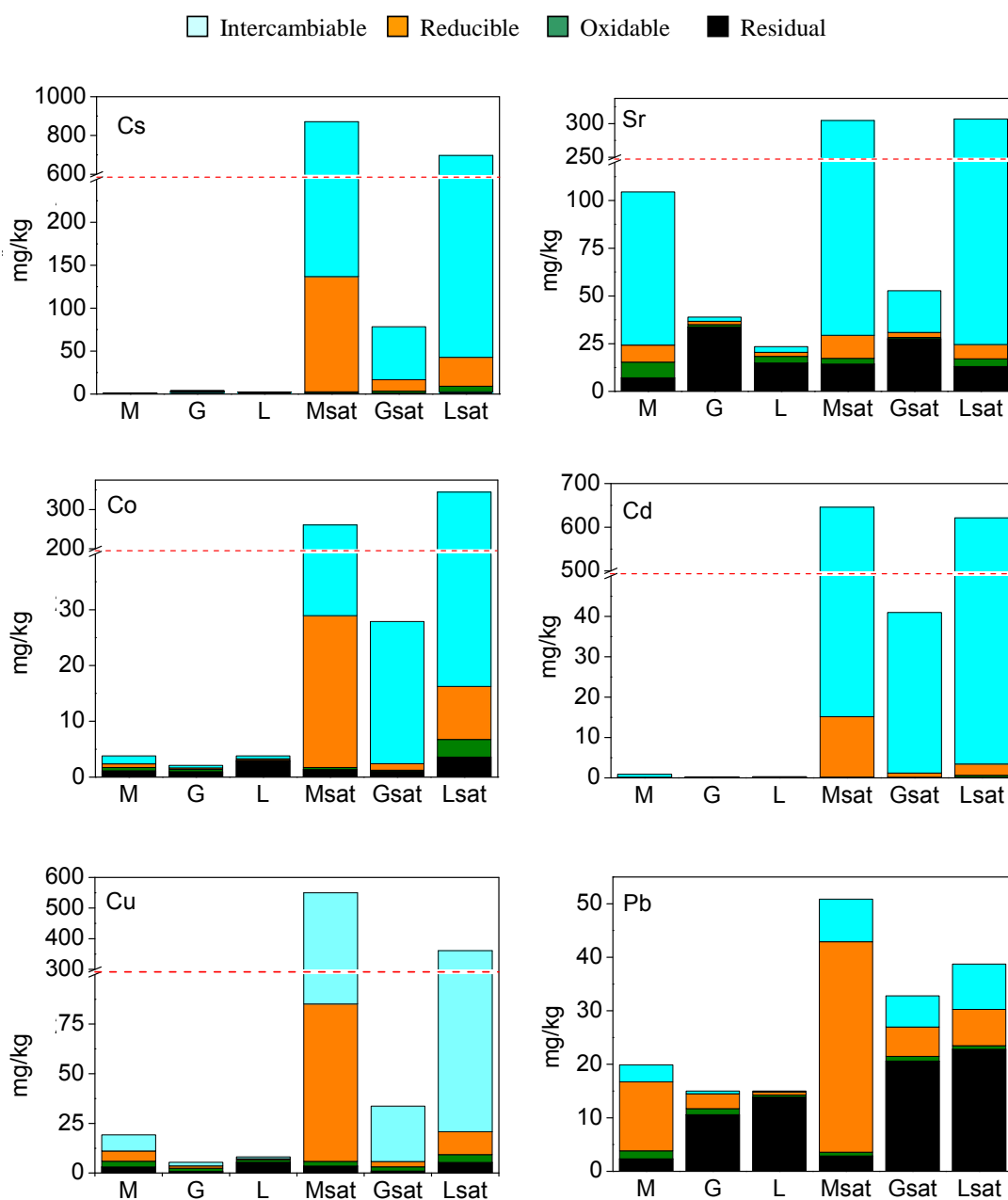


Figura 47. Extracción secuencial de metales en los tres materiales estudiados. M: mortero limpio; G: granito limpio; L: ladrillo limpio M_{sat} , G_{sat} y L_{sat} : Mortero, granito y ladrillo saturados en contaminantes según norma ASTM C 1202-97.

IV.3 DINÁMICA DE LAS INTERACCIONES METAL-MATRIZ

En este apartado se describen los resultados derivados del estudio de las interacciones físico-químicas que se establecen entre los contaminantes y las matrices consideradas en diferentes condiciones de laboratorio.

IV.3.1 EQUILIBRIO QUÍMICO DE LOS CONTAMINANTES EN SUSPENSIONES ACUOSAS

Se describen a continuación los resultados obtenidos con las suspensiones de material pulverulento de los tres materiales saturados en contaminantes en diferentes disoluciones, para evaluar, por un lado, la solubilidad de los mismos en función de la acidez o alcalinidad del medio, y el efecto de ciertas soluciones extractantes.

IV.3.1.1 Ensayos de disolución en medio ácido y básico

La representación del pH final de equilibrio con respecto a la cantidad inicial de base o ácido añadida a una suspensión acuosa de material contaminado, así como las concentraciones de contaminante lixiviadas, proporcionan valiosa información sobre la respuesta global del material estudiado con respecto a una agresión ácida (capacidad de amortiguación) y la posible liberación de contaminantes al medio. La Figura 48 muestra los resultados de este test de equilibrio, a la vez que se indica el pH que alcanzó cada disolución una vez finalizado el ensayo.

En primer lugar, la extraña dinámica que presenta la disolución de metales observada para el granito puede explicarse teniendo en cuenta el patrón de distribución encontrado en el estudio microscópico de este material. Dado que los metales quedan retenidos en zonas muy superficiales y que solo lo hacen en la escasa porosidad existente, se deduce que no se alcanza una distribución homogénea de los metales en este material incluso después de haber molido la muestra. Este hecho, unido a que sus concentraciones de partida son considerablemente inferiores a las de los otros dos materiales, explica la errática distribución que presentan los datos para el granito.

Ladrillo y mortero, en cambio, han mostrado una distribución de metales mucho más uniforme. En estos dos materiales se observa una gran diferencia en cuanto a su capacidad tampón. El pH final del mortero se sitúa entre 8 y 10 para todas las cantidades de ácido y base añadidas, debido a la disolución de hidróxido cálcico o portlandita, muy soluble. El ladrillo, en cambio, varía ostensiblemente su pH final con respecto al inicial, en un abanico de 3,5 a 9,0.

Para el caso del ladrillo, la disolución se ve muy favorecida por un descenso del pH. Cuando el pH de la disolución alcanza el valor de equilibrio en torno a 7, todos los metales salvo el cobre presentan ya contenidos considerables en disolución, desde un 33% de cobalto hasta un 94% de estroncio. Finalmente, cuando el pH final de equilibrio desciende de 4, todos los metales presentan un mínimo de 90% en estado disuelto, salvo el cobalto, que a ese valor de pH presenta una disolución aproximada del 60%.

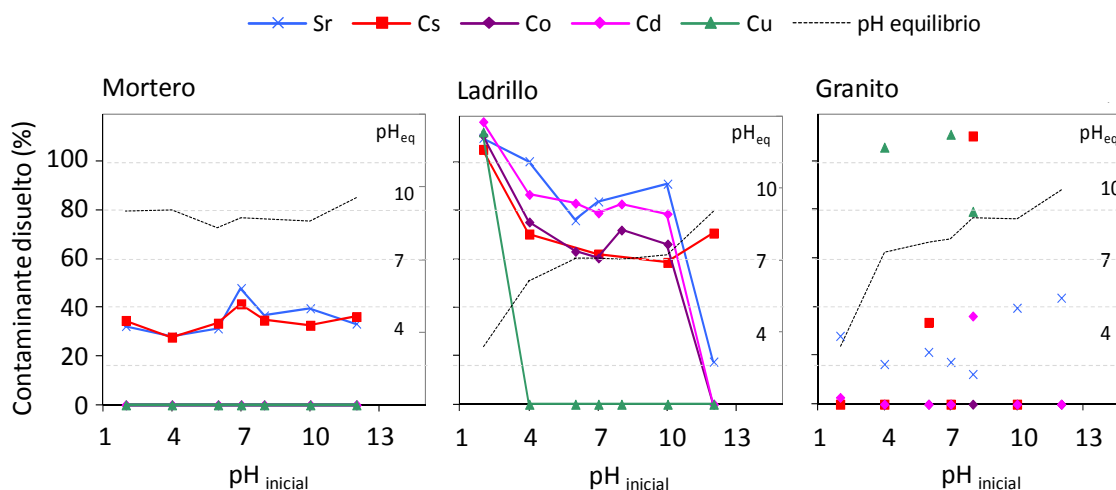


Figura 48. Porcentaje de disolución de contaminantes en ladrillo, mortero y granito, en función del pH inicial de la suspensión ensayada, con detalle del pH de equilibrio que se establece al final del ensayo (escala derecha).

El caso del mortero es bien distinto, pues, como ya se ha comentado, la disolución de la portlandita ejerce un efecto tampón de pH, de tal manera que a lo largo del ensayo éste se ha mantenido en torno a 9. Y a ese nivel de alcalinidad, solo cesio y estroncio, los elementos que han mostrado una mayor movilidad, presentan cierta cantidad de especie en disolución, ambos en torno a un 40%.

IV.3.1.2 Ensayos con disoluciones extractantes

Para potenciar la efectividad del proceso de descontaminación por la aplicación de campos eléctricos, se ha seleccionado una serie de disoluciones que, bien por su acción complejante de metales, bien por modificar la carga superficial del material e inducir, por tanto, un mayor flujo electroosmótico asociado, pueden aumentar el rendimiento del proceso objeto de estudio.

Para conocer el efecto de la adición de estas disoluciones en la extracción de contaminantes, se ha llevado a cabo un ensayo de equilibrio de muestras de polvo saturado en metales de los tres materiales, en disoluciones de EDTA, ácido oxálico, carbonato sódico, ácido acético y ácido cítrico, todas ellas con una concentración 0,1M, así como agua destilada. La relación líquido sólido es de 1 a 10 y el tiempo de ensayo de 10 días a temperatura ambiente, como se comentó en el Capítulo IV de este documento.

Con el fin de identificar en primera instancia el origen de la acción extractante de las disoluciones seleccionadas, se han determinado las condiciones de pH y conductividad

que se establecen en condiciones de equilibrio, en las suspensiones formadas con polvo de material contaminado (Figura 49).

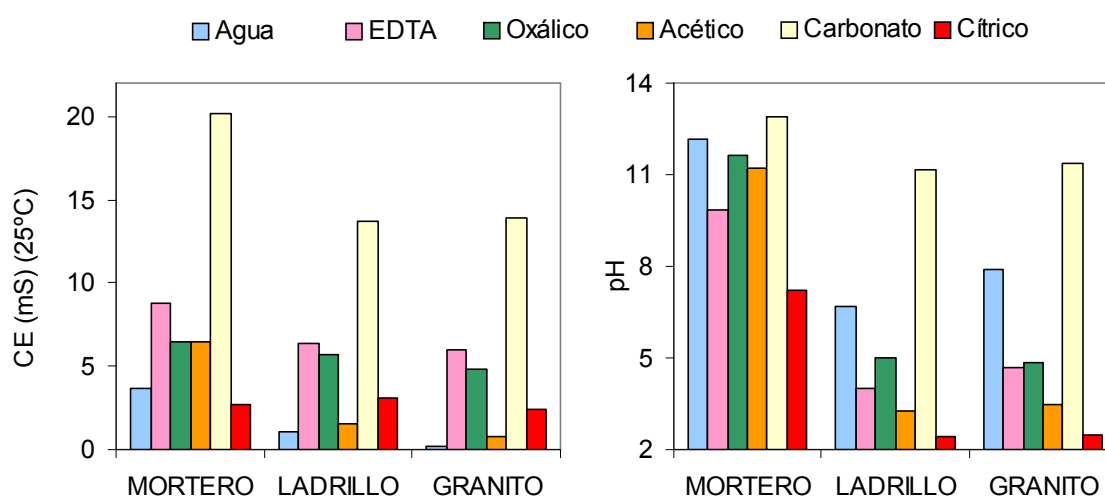


Figura 49. Valores de conductividad eléctrica y pH observados en el equilibrio.

Se aprecian claras diferencias de pH y conductividad entre los estados de equilibrio alcanzados para las distintas suspensiones, tanto por la disolución empleada como por el tipo de material. En cuanto a las disoluciones, el carbonato sódico produce una elevada salinidad en las suspensiones, aproximadamente el doble que los valores de conductividad observados para el caso del agente EDTA y el ácido oxálico. Ácido acético y, por último, agua destilada son los que presentan una menor conductividad eléctrica.

En cuanto a los valores de pH obtenidos, el carbonato sódico genera unas condiciones fuertemente alcalinas, con valores superiores a 11 en todos los casos. Por el contrario, los ácidos cítrico, acético, EDTA y oxálico establecen, en orden decreciente, condiciones ácidas en el equilibrio. Como era de esperar, el agua destilada es la que menos altera el pH de las suspensiones.

En lo que respecta a los materiales, el mortero es el que más influencia ejerce en las condiciones de equilibrio. En efecto, debido a la disolución de componentes reactivos del cemento, principalmente hidróxido cálcico o portlandita, el mortero eleva tanto la conductividad como, especialmente, el pH para todas las suspensiones realizadas. Granito y ladrillo, por el contrario, muestran una reducida reactividad, y en ambos casos las condiciones de pH y conductividad en el equilibrio son similares.

En la Figura 50 se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de redisolución de contaminantes mediante la adición de disoluciones extractantes, a una temperatura constante de 25 °C.

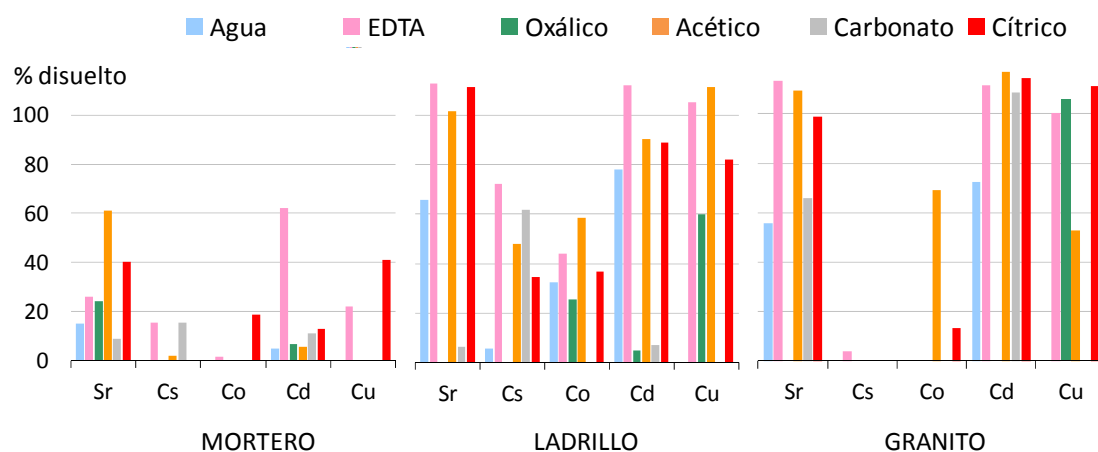


Figura 50. Porcentajes de contaminante disuelto para cada material según la disolución empleada.

A simple vista se observa que la extracción de metales es proporcionalmente mucho mayor en las suspensiones de granito y ladrillo que en las de mortero. Para este material, la mayoría de metales se extraen por debajo del 20% del valor inicial. Sr y Cd, por el contrario, muestran una mayor facilidad para ser extraídos, mediante ácido acético y EDTA respectivamente, que alcanzan unos porcentajes del 60%. El Cs también muestra una cierta tendencia a la extracción con las disoluciones empleadas, principalmente EDTA y carbonato. Sin embargo, Co, Cu y Pb son los elementos que se extraen con mayor dificultad en este material.

En el ladrillo, en cambio, los metales se extraen en una proporción mucho mayor. De nuevo se observan elevados porcentajes para el Sr y Cd, más el Cu. En cuanto al granito, los metales están presentes en concentraciones tan reducidas que, incluso tras el proceso de saturación, la precisión del equipo de análisis empleado resulta insuficiente, y los errores obtenidos son muy elevados.

En lo que respecta a las disoluciones, EDTA, cítrico y acético son, por este orden, los que extraen los metales con mayor facilidad. Agua destilada, ácido oxálico y carbonato sódico, por el contrario, son los que menores porcentajes de extracción presentan.

IV.3.2 ADSORCIÓN DE METALES SOBRE LAS MATRICES

La Figura 51 muestra las isotermas de adsorción a 25 y 40 °C obtenidas para cada metal, agrupadas por materiales. Como se aprecia en la figura, el mortero es el material sobre el que se adsorben o precipitan los metales en mayor medida. En efecto, elementos como el plomo, el cobre, el cadmio y el cobalto no se encuentran en disolución en ningún momento del ensayo para este material a ambas temperaturas ensayadas. Cesio y estroncio, por el contrario, son los contaminantes que menos tendencia a la adsorción han demostrado, comportamiento que puede generalizarse a los tres materiales estudiados.

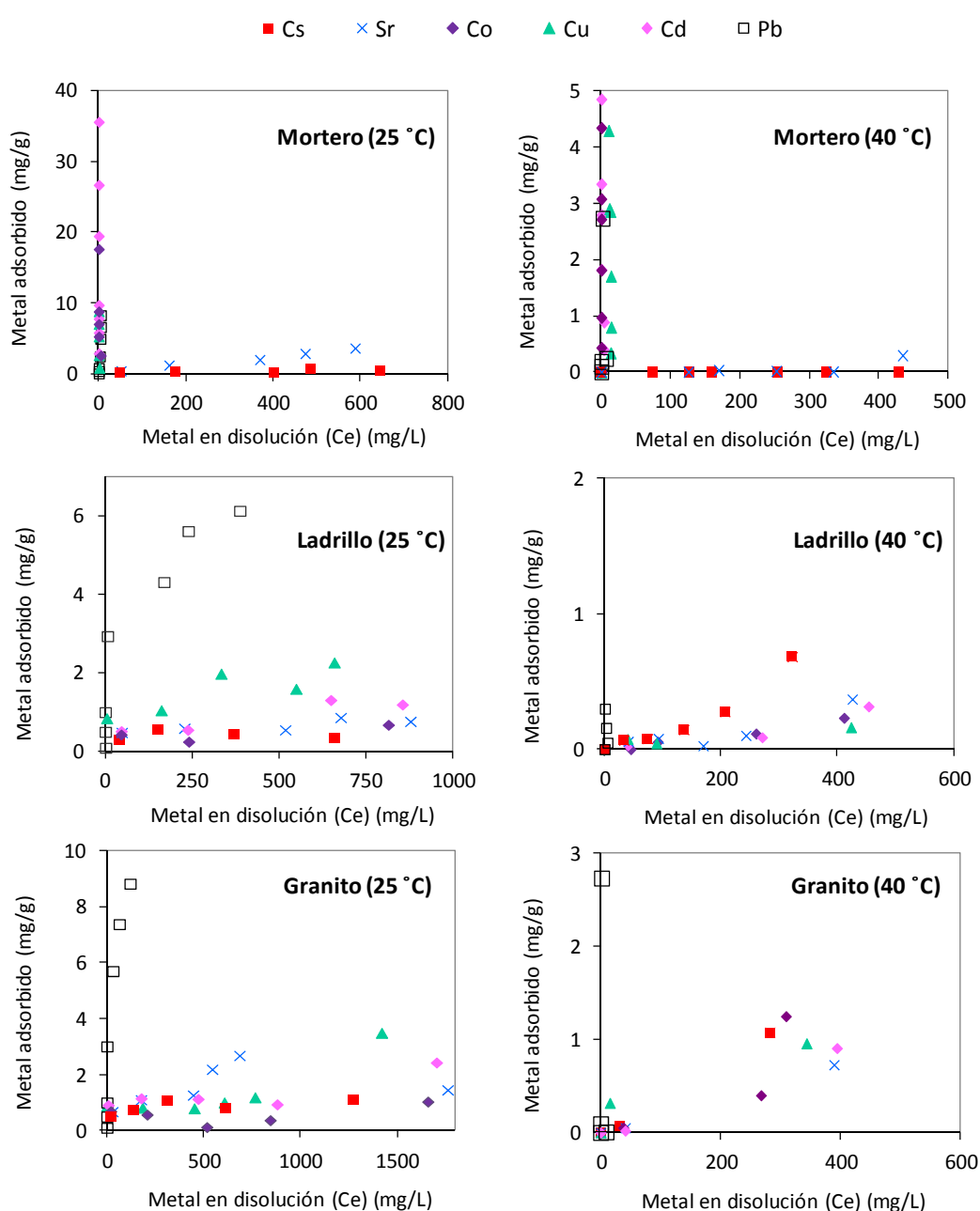


Figura 51. Adsorción de Sr, Cs, Cu, Pb, Cd y Co sobre ladrillo, mortero y granito a 25 y 40 °C.

Por su parte, tanto el ladrillo como el granito muestran una baja afinidad por todos los contaminantes del ensayo, salvo para el plomo, que al igual que pasaba con el mortero muestra una mayor tendencia a la adsorción.

En cuanto a las dos temperaturas estudiadas, no parece que el aumento de temperatura de 25 a 40 °C tenga un efecto reseñable sobre el fenómeno estudiado, por lo que en lo sucesivo se considerarán únicamente los resultados obtenidos a 25 °C, por ajustarse más a unas condiciones ambientales típicas de nuestras latitudes.

Si se representan los resultados agrupados por contaminante (Figura 52), se constata lo comentado con anterioridad, pues se pone de manifiesto que el mortero es con diferencia el material al que en mayor medida quedan adsorbidos los contaminantes estudiados, salvo cesio y estroncio que son claramente los elementos más solubles en las condiciones estudiadas.

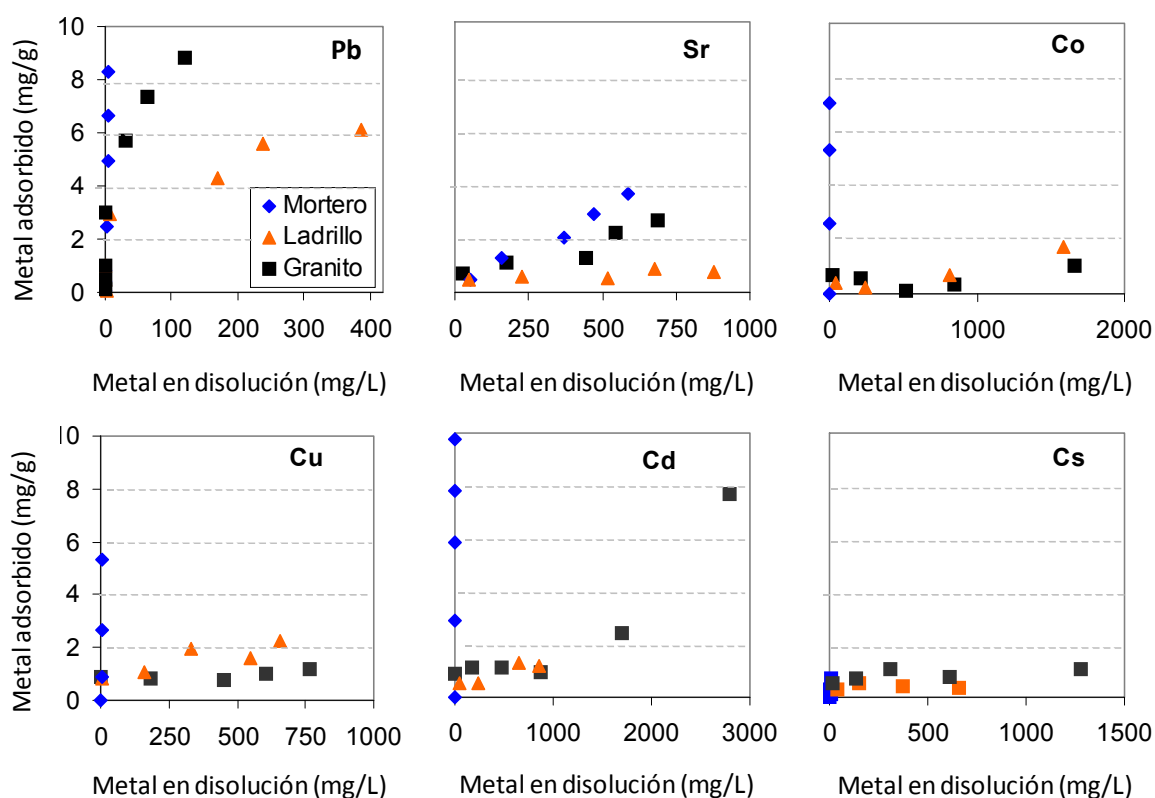


Figura 52. Adsorción de Cs, Sr, Co, Cu, Cd y Pb sobre polvo de mortero, ladrillo y granito, a 25 °C.

A continuación, en la Tabla 18 se muestran los parámetros obtenidos al ajustar los resultados obtenidos a la ecuación de Langmuir.

Al evaluar los resultados de adsorción obtenidos, hay que tener presentes los errores en los que se incurre por las hipótesis de las que parte el modelo empleado. Tanto la

ecuación de Langmuir como la de Freundlich fueron desarrolladas para modelizar la adsorción de gases en sólidos. Además, el mecanismo descrito es únicamente la adsorción, pero en los sistemas estudiados en este trabajo es imposible distinguir entre reacciones de adsorción y precipitación. Por todo ello, los parámetros obtenidos de las isothermas empleadas deben ser considerados con cierta flexibilidad, como mera herramienta para interpretar los datos empíricos obtenidos.

Los datos finalmente se han ajustado a una isoterma de Langmuir, pues de este modo se han obtenido coeficientes de correlación mucho mejores. Desgraciadamente, para el caso del mortero, no se ha detectado ninguna concentración de cobre, cadmio o plomo en disolución, por lo que no se pueden obtener los parámetros q_{\max} y K para estos metales sobre este material.

Tabla 18. Parámetros de adsorción según isothermas de Langmuir, para Pb, Cd, Cs, Sr, Cu y Co a 25 °C.

Metal	LADRILLO			MORTERO			GRANITO		
	q_{\max} (mg/g)	K	R^2	q_{\max} (mg/g)	K	R^2	q_{\max} (mg/g)	K	R^2
Pb	6,04	0,058	0,97	0	0	-	8,52	0,321	0,98
Cd	1,55	0,004	0,85	0	0	-	0,93	0,000	0,99
Cs	0,33	0,000	0,97	0,62	0,010	0,86	1,09	0,015	0,97
Sr	0,82	0,011	0,90	10,99	0,001	0,94	3,26	0,005	0,89
Cu	2,17	0,013	0,87	0	0	-	1,14	0,015	0,93
Co	2,80	0,001	0,26	0	0	-	0,94	0,003	0,55

Atendiendo a los valores de q_{\max} obtenidos, la cantidad de metal adsorbido al formarse la monocapa corrobora el orden de adsorción expuesto anteriormente. Así, por ejemplo, la cantidad máxima de estroncio que podría adsorberse, en las condiciones del ensayo, sobre ladrillo, mortero y granito sería de 0,82, 10,99 y 3,26 mg/g respectivamente.

IV.3.3 INTERACCIÓN ENTRE LOS CONTAMINANTES Y LOS MATERIALES ESTUDIADOS

Cuando se estudian los mecanismos de interacción entre metales pesados y medios porosos adsorbentes, generalmente suelos y varios de sus elementos constituyentes, a menudo se hace referencia al modelo de formación superficial de complejos propuesto

por Sposito (1989). Según este modelo, entre un metal y los grupos funcionales de la superficie de un material pueden formarse varios tipos de complejos, en función de la intensidad del enlace entre ambos.

La adsorción menos intensa se produce cuando un catión metálico solvatado queda retenido a cierta distancia de la superficie del adsorbente por fuerzas electrostáticas, en la capa difusa que lo circunda, tal como se describe en la Figura 8 de este trabajo. Por otra parte, cuando el catión, solvatado, establece un enlace directo con la superficie del material, se produce lo que se denomina un *complejo de esfera externa*, también producido por fuerzas de tipo electrostático. Ambas formas de adsorción son consideradas como reversibles, y se ven fuertemente afectadas por la presencia de otros iones en disolución.

Por último, en los llamados *complejos de esfera interna*, el metal está unido directamente a la superficie del sólido, sin presencia de moléculas de hidratación. Se diferencian del estado intercambiable por el carácter iónico y/o covalente del enlace metal-material, por lo que la energía del enlace es mucho mayor. Por esta razón, los cationes metálicos adsorbidos de esta manera son relativamente inmóviles y no se ven afectados por la presencia de otros cationes en solución. Este tipo de enlace también se conoce como *adsorción específica*.

A bajas concentraciones, los metales suelen adsorberse mediante este mecanismo de adsorción específica. Pero, al aumentar su concentración, disminuye el número de posiciones vacantes para este tipo de enlace, y comienzan a formarse complejos de esfera externa, reversibles (Hendrickson y Corey, 1981; Lehmann y Harter, 1984; O'Connor *et al.*, 1983).

Los bajos índices de correlación encontrados en los ensayos de adsorción para los ajustes de Langmuir y Freundlich hacen pensar que no se producen mecanismos de adsorción o formación de complejos de esfera interna, sino más bien procesos de precipitación en la superficie de los materiales estudiados. Este hecho concuerda con la débil unión mostrada por la mayoría de los contaminantes en los ensayos de extracción secuencial. En efecto, todos salvo el plomo se extraen casi en su totalidad en la primera etapa de la extracción, que corresponde a la interacción más débil. Este hecho está en consonancia con las referencias que identifican los procesos de precipitación de hidróxidos como la principal causa de inmovilización de metales por parte de los cementos alcalinos (Connor, 1990; Glasser, 1994).

En cuanto a la composición de los tres materiales, tanto mortero como ladrillo y granito presentan ciertas similitudes que son de interés para comprender su dinámica de interacción con los metales estudiados. Todos ellos están formados en su gran

mayoría por silicatos y aluminatos, cuya carga superficial está controlada por los enlaces Si-O y Al-O, o por la carga en sus cadenas estructurales. En medios acuosos, se sabe que los iones H^+ y OH^- actúan como *iones determinantes de potencial* (Moreno *et al*, 1987). Así, el estado de ionización de la superficie de estos materiales no depende sólo de su naturaleza, sino también del pH de la fase acuosa con la que están en equilibrio.

IV.3.3.1 Influencia del pH en el estado disuelto de los contaminantes

El pH se ha revelado claramente como el factor principal que determina el estado de los metales sobre los materiales estudiados. Para la mayoría de metales se ha detectado una clara relación entre el pH y el porcentaje de elemento en disolución. En la Figura 53 se presentan conjuntamente los porcentajes de metal disuelto (considerado como “metal extraído”) para todos los ensayos de adsorción, disolución y lixiviación natural con respecto al valor de pH de equilibrio.

Para el ensayo de lixiviación, el porcentaje disuelto está referido al valor total de metal precipitado que había en el material al inicio de cada intervalo de tiempo. Se han eliminado de estos gráficos los resultados obtenidos del ensayo de disolución de metales en granito, pues como se vio en la Figura 40, la homogeneidad en la distribución de metales en este material no es suficientemente adecuada para tomar estos valores como representativos.

En general, se observa una clara tendencia a la disolución de los metales según se acidifica el medio. Para todos los contaminantes estudiados, a excepción del cesio, existe una zona de no disolución o precipitación total por encima de un nivel límite de pH. Por ejemplo, el estroncio comienza a disolverse a partir de un valor de 9,5, condición a partir de la cual presenta una clara dependencia de este factor. Los valores límite de pH detectados, a partir de los cuales comienza la disolución de cada metal, son:

Cd: 7,5 Co: 7,3 Pb: 8,0 Sr: 9,5 Cu: 6,3

Esta dinámica de disolución en función del pH se debe a la variación de especie metálica que se encuentra en estado de catión individual. En esas condiciones, el catión tiende a solvatar, dado su elevado potencial iónico (razón entre valencia y radio iónico) lo que disminuye su energía de enlace con el medio adsorbente y provoca su redisolución. Por el contrario, a niveles de pH más alcalinos, aumenta en gran medida la proporción de las especies hidrolizadas del metal, lo que reduce su potencial iónico y por tanto su tendencia a la solvatación. En forma de hidróxido, los metales

tienden a comportarse como grandes cationes no solvatados que forman complejos de esfera interna, más energéticos (Lindsay, 1979).

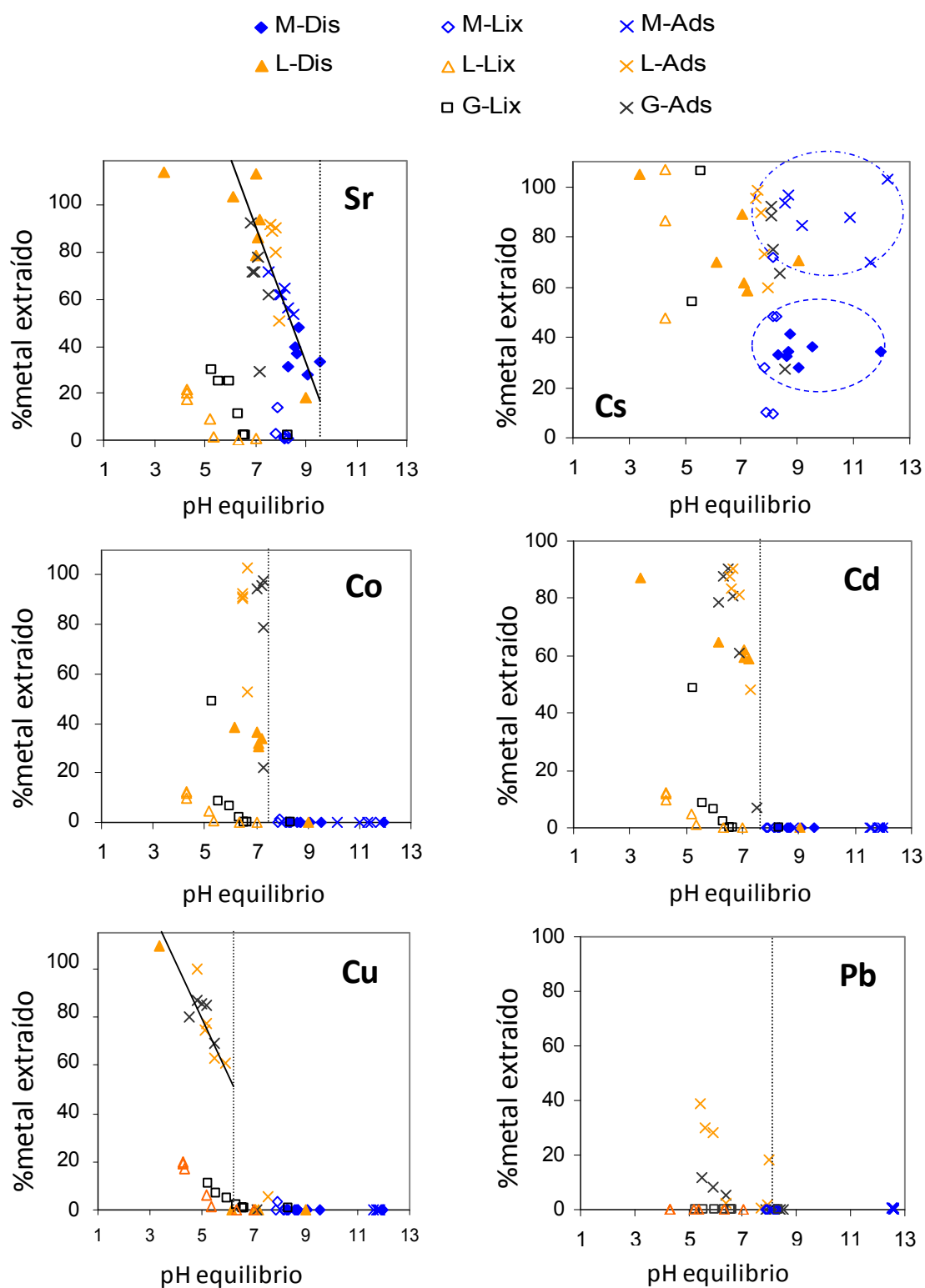


Figura 53. Influencia del pH de equilibrio sobre el porcentaje de extracción de contaminantes en los tres materiales estudiados. (Dis: ensayo de disolución. Ads: adsorción. Lix: lixiviación).

En efecto, se aprecia gran similitud entre la disolución de los metales estudiados y los patrones teóricos de especiación en función del pH, representados en la Figura 54. Los valores límite de disolución de cada metal coinciden en gran medida con los valores de pH a partir de los cuales la proporción de metal en estado de catión libre comienza a descender.

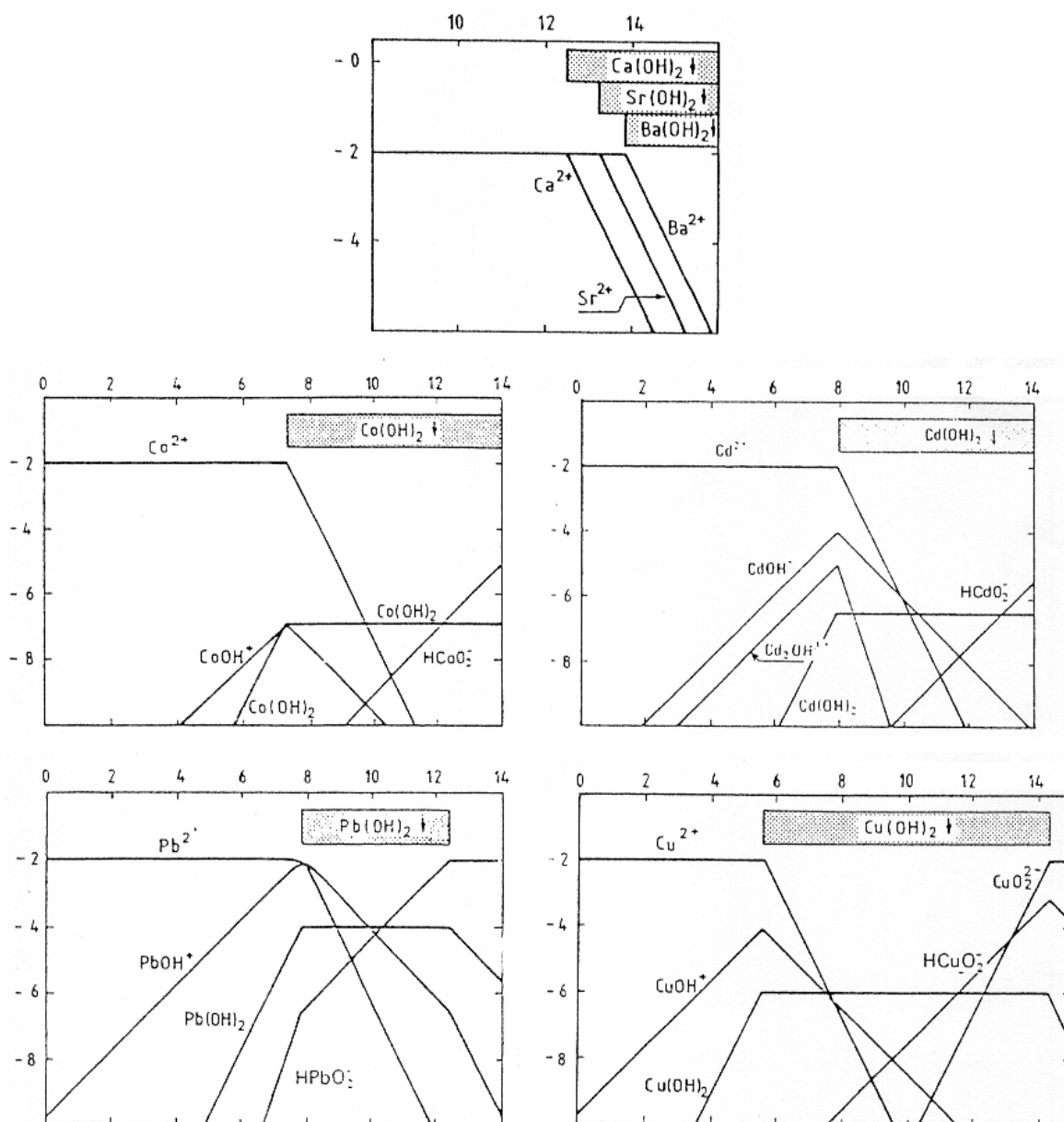


Figura 54. Diagramas log C – pH para a) Cd^{2+} 10^{-2} M, b) Cu^{2+} 10^{-2} M, c) Co^{2+} 10^{-2} M y d) Sr^{2+} 10^{-2} M. (Burriell *et al.* 1992).

Además, para los ensayos realizados con material en estado pulverulento, es decir, adsorción y disolución, el porcentaje de metal en estado disuelto presenta una fuerte correlación positiva con el valor de pH de equilibrio. De hecho, cobre y estroncio

parecen depender exclusivamente de esta variable, sin importar las condiciones del ensayo. Cobre y cadmio, sin embargo, no muestran correlaciones tan elevadas y se disuelven por completo en una estrecha franja de pH.

Para el cesio, sin embargo, no se ha observado esa fuerte dependencia entre ambas variables, lo que puede ser debido a su gran solubilidad incluso en condiciones alcalinas. De hecho, como se observa en la Figura 53, hay ensayos para los que este elemento se encuentra totalmente disuelto a un pH próximo a 12.

Adicionalmente, el cesio ha mostrado un comportamiento destacable en los ensayos realizados sobre mortero. Para el ensayo de adsorción se han detectado porcentajes de extracción que prácticamente duplican los obtenidos en el ensayo de disolución. Esto puede indicar el establecimiento de un enlace de esfera interna y cinética lenta con la superficie del mortero, pues estaría propiciado por la diferencia en el tiempo de contacto entre el metal y el material. En efecto, desde el proceso de saturación hasta el comienzo del ensayo de disolución transcurrió aproximadamente un mes, mientras que en el caso de la adsorción, metales y mortero sólo estuvieron en contacto durante diez días. A este respecto, el trabajo de Viallis-Terrisse *et al.* (2001) pone de manifiesto la existencia de una adsorción específica del cesio con los silicatos del cemento. Además, el hecho de que una fracción considerable (aproximadamente un 20%) se extraiga en la segunda etapa de la extracción secuencial, es decir, en estado reducible, da idea del estado en que este metal podría asociarse con el mortero. Real *et al.* (2002) explican esta asociación por la formación de compuestos insolubles con el gel C-S-H del cemento.

En cuanto al plomo, la ausencia de datos para el ensayo de disolución no permite identificar procesos de interacción, si bien se ha descubierto que este metal realiza sustituciones isomórficas con el Ca^{2+} de los silicatos cálcicos del cemento (Coleman *et al.*, 2005). Esta formación de complejos de esfera interna por parte del plomo estaría en consonancia con la nula lixiviación obtenida para este metal en mortero. Sin embargo, tampoco se produce lixiviación alguna para ladrillo o granito, lo que, unido a los relativamente altos niveles de adsorción y/o precipitación observados, invita a pensar en la formación de complejos de esfera interna entre este metal y los grupos reactivos de la superficie de los tres materiales estudiados. De hecho, sólo una pequeña fracción se encuentra en estado intercambiable. Por otra parte, una fracción considerable del metal se encuentra en estado reducible, que bien podría ser óxido de plomo (PbO_2), de gran poder oxidante (Burriell *et al.*, 1992) o bien encontrarse asociado a fases oxidadas, que al disolverse provocarían la liberación del metal.

Por otra parte, si se observa la Figura 53, es evidente que existe una desviación entre los datos del ensayo de lixiviación y las tendencias antes comentadas. Los porcentajes de contaminante disuelto son, en general, inferiores a los encontrados en los demás ensayos, para los mismos valores de pH. Esto se debe a la diferencia de estado que presenta el material de partida en ambos casos. Mientras que en los ensayos de adsorción y disolución el material se encuentra en forma de polvo, en el de lixiviación se presenta en forma monolítica. Por lo tanto, en el proceso de movilización de los contaminantes intervienen, aparte de los equilibrios propios de las condiciones de pH, su capacidad para difundir desde la red de poros del material hacia el líquido circundante.

Esto viene definido por los coeficientes de difusión obtenidos en la sección IV.4.3 de este trabajo. De hecho, el desfase entre las líneas de lixiviación y las de adsorción y disolución es menor cuanto mayores son estos coeficientes. Así, dado que el granito es el material para el que se dan los mayores coeficientes de difusión y por tanto a través del cual los contaminantes presentan a priori una mayor facilidad de paso, sus líneas de lixiviación están menos desfasadas con respecto a las de adsorción o disolución que las obtenidas para el mortero y el ladrillo.

Para finalizar, el estado de los metales observado en los ensayos realizados con mortero, ya sea en polvo o en estado monolítico, permite concluir que no sería útil plantear un mecanismo de descontaminación simplemente basado en hacer pasar una disolución ácida a través del mismo. En efecto, incluso añadiendo una disolución de pH 2 en una relación líquido/sólido de 10/1 no se consigue un pH de equilibrio tal que se aprecie disolución considerable de los metales precipitados, salvo en los casos del cesio y estroncio. Y dado que, en principio, se buscan mecanismos de descontaminación que dejen la estructura aún operativa, no se plantea un ataque ácido aún más intenso como solución, pues la estructura silicatada del cemento podría desintegrarse, con el correspondiente colapso del material.

Para ladrillo y granito, por el contrario, sí parece adecuado el uso de disoluciones ácidas para favorecer la extracción, principalmente de cobre y estroncio, que son los que mayor dependencia de este factor han demostrado. En cualquier caso, siempre sería necesario adicionar una cantidad de disolución ácida suficiente para conseguir un pH de equilibrio inferior al umbral de disolución del metal que se pretenda extraer.

IV.3.4 ELECTROFORESIS EN SUSPENSIÓN

El potencial zeta es, como se vio en el capítulo II, el principal factor que define el establecimiento del flujo electroosmótico a través de un material poroso, bajo la

acción de un campo eléctrico. A continuación se exponen los potenciales zeta obtenidos en los análisis electroforéticos, realizados en Z-metro, de los tres materiales inmersos en las disoluciones estudiadas, tanto en estado natural sin contaminar como contaminados con metales.

IV.3.4.1 Suspensiones con agua

En primer lugar se muestran (Figura 55) los potenciales obtenidos en suspensiones de los tres materiales con agua destilada, tanto para material limpio como saturado en contaminantes.

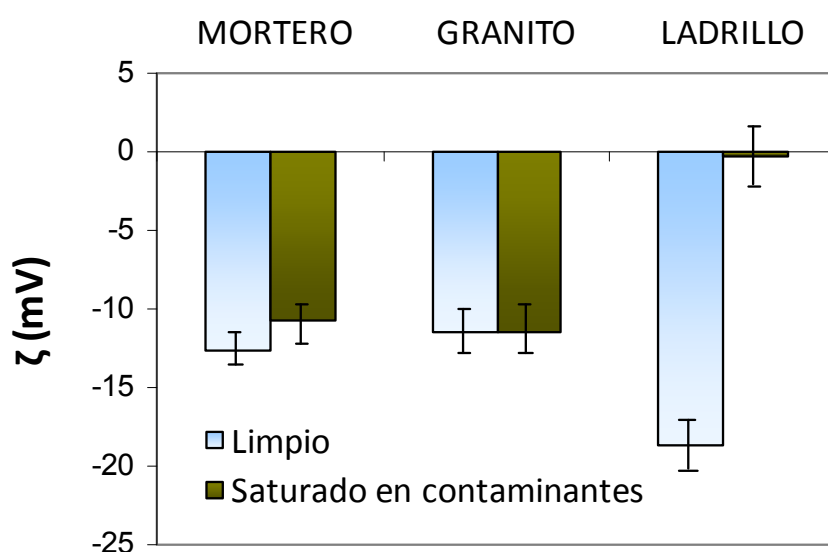


Figura 55. Potencial zeta de morteros, granitos y ladrillos, tanto limpios como saturados en metales, en suspensiones de polvo con agua destilada.

En la figura se observa la negatividad eléctrica de la superficie de mortero, granito y, especialmente, ladrillo, por encontrarse a un pH superior al que determina el punto isoelectrico en cada caso. Sin embargo, tras la adición de los cationes metálicos contaminantes, los materiales modifican su carga superficial hacia valores más positivos, lo que parece indicar una disposición de las cargas positivas en la cara superficial de los tres materiales, cargada negativamente. Este comportamiento se observa especialmente en el ladrillo, para el que se produce una variación del potencial zeta más acusada.

IV.3.4.2 Suspensiones con disoluciones extractantes

A continuación se muestran los potenciales zeta obtenidos mediante suspensiones pulverulentas de los tres materiales en disoluciones del agente EDTA, ácido acético, ácido oxálico, Na_2CO_3 y ácido cítrico, todos ellos en una concentración de 0,1 molar.

IV.3.4.2.1 Materiales limpios

En la Figura 56 está representado el potencial zeta de las suspensiones de mortero, ladrillo y granito molidos en estado natural, con las disoluciones estudiadas hasta este punto, en concentraciones de 0,001M, 0,01M, 0,05M y 0,1M.

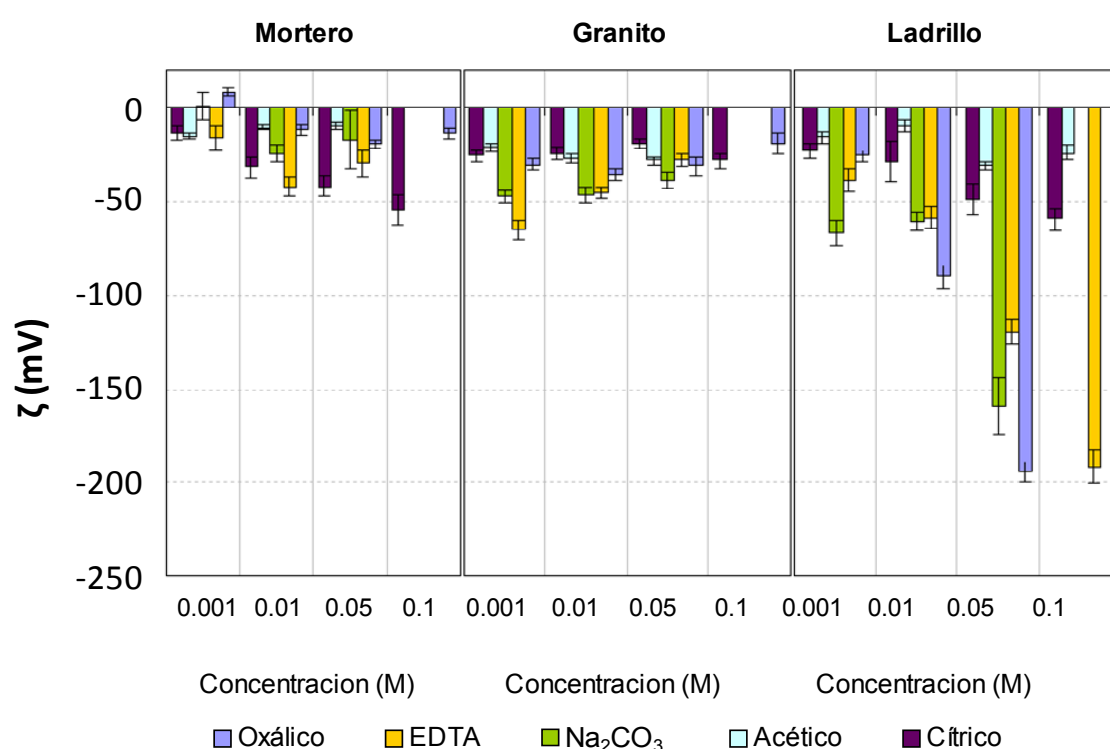


Figura 56. Potencial zeta (ζ) de las suspensiones realizadas con mortero, granito y ladrillo limpios en disoluciones de ácido oxálico, acético, cítrico, EDTA y carbonato sódico.

Como se observa en la figura, existe una clara influencia de la concentración de la disolución empleada sobre el potencial zeta de las suspensiones. Sin embargo, la tendencia es diferente según el tipo de material. Así, mientras que en mortero y, especialmente, ladrillo, el potencial aumenta su intensidad claramente con la concentración, en granito esta tendencia es contraria, pues se observa un leve descenso del potencial zeta con la concentración.

El potencial observado en estado natural es, en general, negativo para todos los materiales y disoluciones, estando comprendidos la mayoría de valores entre 0 y –50mV. Por materiales, el ladrillo es con diferencia el que mayores valores absolutos de potencial presenta, llegando a valores próximos a –200 mV en algunos casos. Para mortero y granito, por el contrario, se observan valores mucho menores, en general con valores absolutos inferiores a –50 mV.

En cuanto a las disoluciones, su afección al potencial zeta de los materiales es diferente para cada uno de ellos. En el caso del mortero los mayores valores absolutos se obtienen con ácido cítrico y EDTA. Sin embargo, para granito y, especialmente, ladrillo, las disoluciones que maximizan el valor absoluto del potencial son carbonato sódico, EDTA y ácido oxálico.

IV.3.4.2.2 *Materiales saturados en metales*

Al igual que en el caso anterior, cuando los materiales están contaminados por metales se observan las mismas tendencias de aumento del potencial con la concentración de la disolución para mortero y ladrillo (Figura 57), así como disminución en el caso del granito.

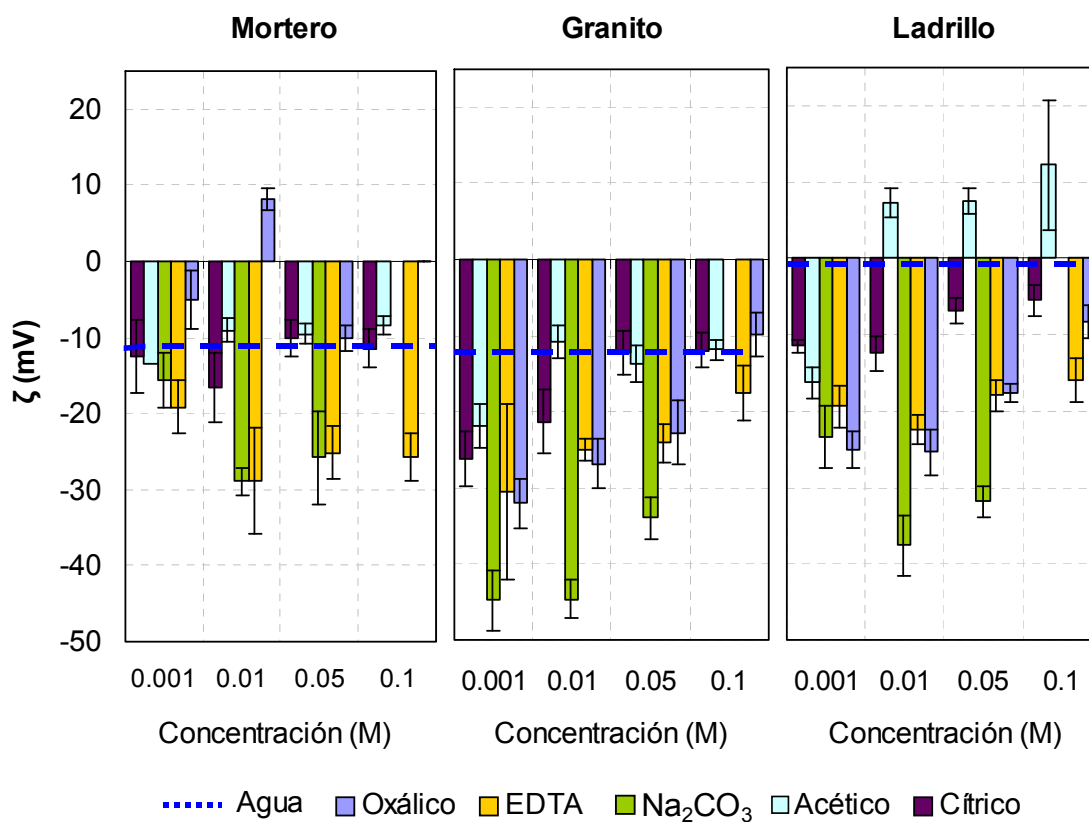


Figura 57. Potencial zeta (ζ) de las suspensiones realizadas con mortero, granito y ladrillo saturados en metales, en disoluciones de ácido oxálico, acético, cítrico, EDTA y carbonato sódico.

De igual forma, las disoluciones que maximizan el valor absoluto del potencial son las mismas, es decir, cítrico y EDTA para mortero, y carbonato sódico, EDTA y ácido oxálico para ladrillo y granito.

Sin embargo, la principal diferencia observada cuando los materiales están saturados en metales es que el potencial zeta se hace menos negativo en todos los casos, debido a la saturación de los sitios reactivos de la superficie de los materiales con especies metálicas de carácter catiónico. Incluso se llegan a conseguir valores superiores a 10mV positivos en el caso del ladrillo en ácido acético, con las importantes consecuencias que, como se verá, tiene este cambio de signo en el sentido del flujo electroosmótico generado en las celdas de migración electroquímica.

IV.3.4.3 Influencia del pH sobre el potencial zeta

IV.3.4.3.1 *Material limpio*

En principio, cuanto más alcalino es un medio, más negativo es el potencial zeta de una superficie, debido a su saturación en iones hidroxilo y por tanto en cargas negativas. Este comportamiento se observa en el caso del granito (Figura 58), cuyo potencial se hace más negativo a medida que aumenta el pH del medio, independientemente de la disolución de que se trate. Sin embargo, ni mortero ni ladrillo siguen esta tendencia, pues su potencial zeta se hace más positivo con la alcalinización del medio. Este fenómeno es especialmente acusado en el ladrillo, para el que los valores de potencial descienden bruscamente para cualquier pequeño aumento del pH.

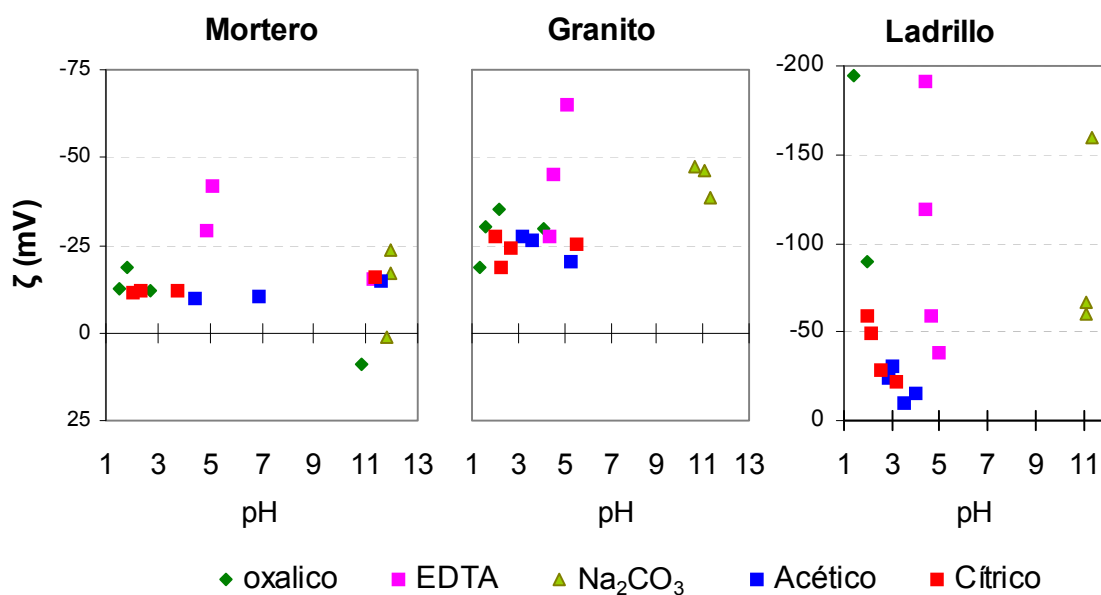


Figura 58. Potencial zeta frente a pH para materiales limpios.

IV.3.4.3.2 Material saturado en metales

En la Figura 59 se representa el potencial Z de los tres materiales, después de haber sido saturados en metales, en función del pH de equilibrio. Cuando los materiales están saturados en elementos metálicos, el comportamiento del potencial zeta se homogeniza con respecto a lo observado para los materiales en estado natural, de manera que para los tres materiales se vuelve más negativo a medida que el medio se vuelve más alcalino. Comparando con la figura anterior, se puede apreciar la gran influencia que tiene la saturación en metales sobre el potencial zeta del ladrillo.

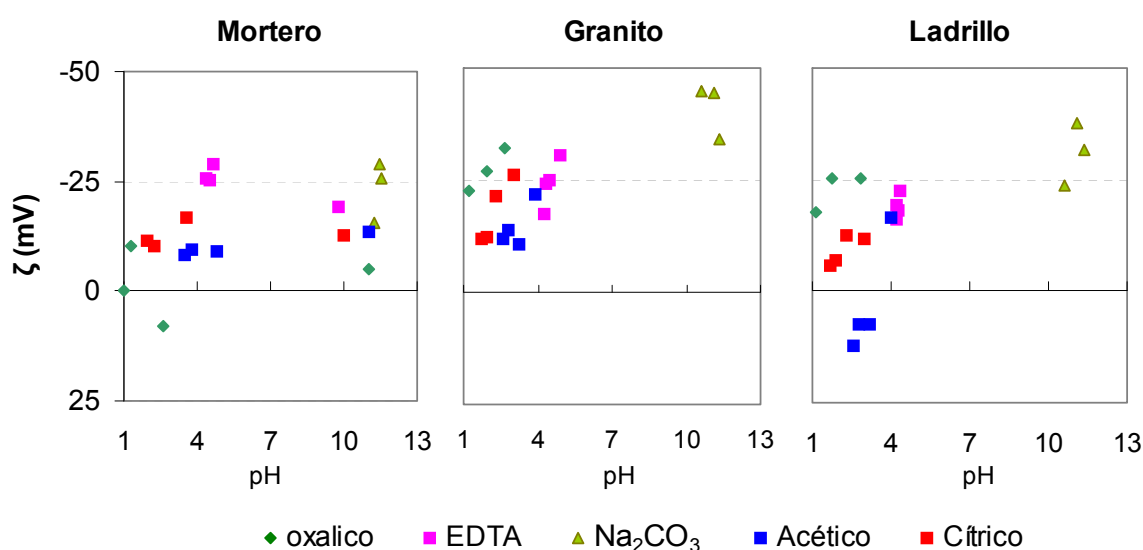


Figura 59. Potencial zeta frente a pH para materiales saturados en metales.

IV.3.4.4 Potenciales zeta e interacción con los electrolitos estudiados

Con objeto de comprender los procesos involucrados en los cambios de carga superficial observados en las diferentes combinaciones de materiales y medios estudiados, es muy importante considerar, además de su composición y estructura, la afinidad teórica de cada especie (tanto contaminantes exógenos como elementos constituyentes) por establecer enlace químico con cada una de ellas. Esta afinidad viene expresada por las constantes de equilibrio ($\log \beta$) y de precipitación (pK_s) para los diferentes pares de agentes químicos. Estas constantes se muestran en la Tabla 19.

En los ensayos electroforéticos realizados con probetas de mortero sin contaminar y agua destilada (Figura 55), se obtuvieron valores negativos de potencial ζ , aun cuando en la literatura pueden encontrarse valores positivos para ensayos similares (Popov *et al.*, 2007) (Viallis-Terrisse *et al.*, 2001) (Castellote *et al.*, 2006). Esta diferencia puede

explicarse por el efecto dilución. Al suspender polvo de mortero en agua, se disuelve el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, por lo que pasan a la suspensión los iones Ca^{2+} que estaban adsorbidos en la superficie del gel CSH. Esto genera valores más negativos de potencial ζ , de acuerdo con Viallis-Terrisse *et al.* (2001).

Con respecto al efecto de las diferentes soluciones empleadas como electrolito, se aprecia la existencia de dos tendencias claramente diferenciadas: por un lado EDTA, ácido oxálico y Na_2CO_3 , y por otro los ácidos cítrico y acético. Las diferencias observadas no pueden ser atribuidas a diferencias de pH, como puede observarse en la Figura 49.

Tabla 19. Constantes de equilibrio ($\log \beta$) y precipitación (pK_s) para las diferentes soluciones y metales involucrados (tanto agentes constituyentes como contaminantes) (Burriel *et al.*, 1952).

		Ca (II)	Al (III)	Mg (II)	Fe (III)	Sr (II)	Co (II)	Cu (II)	Cd (II)	Pb (II)
EDTA Me/Y^{4-}	$\log \beta_1$	11,0	15,5	8,7	25,1	8,6	15,9	17,8	16,1	18,3
$\text{Me}/\text{Hcit}^{4-}/\text{Hcit}^{3-}/\text{Hcit}^{2-}/\text{Hcit}^-$	$\log \beta_1$	4,8 3,3 1,1		3,2	25 11,9 6,3	2,7		14,2	4,3	6,5 5,7
$\text{Me}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\log \beta_1/\beta_2/\beta_3$	3,0	7,2/12,0/13,3		-/-/18	2,5		6,2/10,2	4,0	
$\text{Me}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\log \beta_1/\dots$							2,2		1,8/2,0/2,0/1,9
$\text{Me}(\text{OH})_x \downarrow$	pK_s	5,0	33,5	11,1	37,0	3,4	15,4	18,8	14,4	14,4
$\text{Me}(\text{C}_2\text{O}_4)_x \downarrow$	pK_s	8,7		4,1		7,2	5,4	7,5	7,8	10,5
$\text{Me}(\text{CO}_3)_x \downarrow$	pK_s	8,4		5,0		9,0	12,1	9,6	13,7	13,5

El comportamiento del primer grupo de electrolitos, es decir, el aumento de la negatividad de carga de la matriz a medida que aumenta su concentración, podría explicarse por el aumento de la desorción de las especies cargadas positivamente, principalmente Ca^{2+} , por formación de especies complejas con los agentes quelantes y por tanto retirándolas de la solución como iones disueltos. También puede considerarse la formación de especies insolubles de calcio, que lo retiran de la solución por precipitación e induce a su vez la desorción de este elemento. En efecto, como se aprecia en la Tabla 19, el ion Ca^{2+} tiene fuerte tendencia a formar complejos con EDTA ($\text{Ca}^{2+} / \text{Y}^{4-}$, $\log \beta_1 = 11,0$), así como oxalato y carbonato cálcicos (pK_s 8,7 y 8,4 respectivamente). El cambio de tendencia observado a elevadas concentraciones

puede atribuirse a la compresión de la doble capa eléctrica, debido al incremento de la fuerza iónica.

Por el contrario, la tendencia observada con los ácidos acético y cítrico es diferente. Ambos ácidos han mostrado indiferencia con respecto a las características del sistema ensayado, obteniéndose valores muy cercanos a los del agua destilada. De hecho, el ácido cítrico puede formar complejos de Ca, pero de menor fortaleza que aquellos de EDTA ($\text{Ca}^{2+} / \text{Hcit}^{3-} / \text{Hcit}^{2-} / \text{Hcit}^-$; $\log \beta_1 = 4,8 / 3,3 / 1,1$) y, a medida que el medio se diluye, los complejos formados no parecen afectar al Ca todavía adsorbido. El ácido acético, por su parte, forma sales solubles de calcio.

En lo que respecta al mortero contaminado, la tendencia observada es muy similar a la del material en estado natural, con una tendencia hacia valores positivos de carga, debido al hecho de que el comportamiento de la mayoría de metales estudiados es parecido al del Ca, en cuanto a su unión con los aniones de las soluciones empleadas (Tabla 19).

Por el contrario, los ensayos electroforéticos realizados con ladrillo ponen de manifiesto la gran diferencia existente entre el material en estado natural y contaminado. Se observa un gran aumento en el valor negativo del potencial ζ , debido al efecto tanto del agente EDTA, como del ácido oxálico y Na_2CO_3 . Esto puede atribuirse a la formación de complejos o quelatos con las especies constitutivas del material, como Al, Fe o Mg (ver los altos valores de $\log \beta_1$ para la formación de complejos de Al/Fe).

Para el caso de las probetas de ladrillo contaminadas, los electrolitos reaccionan con los contaminantes, unidos de manera más débil a la matriz y, por lo tanto, la disponibilidad para actuar sobre los elementos adsorbidos es menor. Este comportamiento es muy similar al observado en el caso del mortero, con la excepción del cambio de signo del potencial ζ obtenido con ácido acético, que podría deberse a un fenómeno de adsorción secundaria de complejos catiónicos (ej. PbCOOH^+).

Para el caso del granito, únicamente el agente EDTA a concentraciones muy diluidas parece tener la fuerza suficiente para retirar cationes de la matriz del material y, de manera que parece que únicamente los iones H^+ y OH^- son los que determinan el potencial del material. Por último, una vez contaminado el granito original, el comportamiento observado es muy similar al de los otros dos materiales estudiados.

IV.4 DESCONTAMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE METALES

Una vez estudiada la dinámica de las interacciones que los metales establecen con cada uno de los tres materiales constructivos considerados, se describen en este apartado los ensayos que se han llevado a cabo para extraer los elementos contaminantes de probetas saturadas a vacío, mediante la aplicación de campos eléctricos, tal como se explicó en el Capítulo III.

Para ello se inicia la exposición con los resultados obtenidos en el ensayo de lixiviación de contaminantes en agua, a modo de referencia, para, a continuación, detallar la resistencia que presentan los diferentes materiales al paso de iones a su través, mediante el estudio de la difusión del ion cloruro, tal como se describía en el capítulo anterior.

Finalmente se describen los ensayos destinados a extraer los contaminantes de las matrices sólidas mediante la aplicación de campos eléctricos en celda electrocinética.

IV.4.1 REFERENCIA INICIAL: ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN DE CONTAMINANTES EN AGUA

Se ha considerado oportuno realizar un ensayo previo de lixiviación con agua, que sirva como punto de partida para determinar la necesidad del tratamiento electroquímico, que se describe a continuación.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el ensayo de lixiviación según la norma americana ANSI/ANS-16.1-1986, que consiste en determinar, para probetas inicialmente contaminadas y sumergidas en agua destilada, la proporción de contaminante que difunde al medio en una sucesión de intervalos de lixiviación.

La Figura 60 muestra las curvas de lixiviación acumuladas para Cs, Sr, Cu, Cd, Pb y Co referidas a la concentración inicial de metales obtenida en el proceso de saturación de contaminantes a vacío, expresándose el resultado en porcentaje lixiviado al medio.

Observando la figura, se aprecia que la liberación de metales al medio acuoso circundante se produce casi exclusivamente en la primera semana de ensayo, lo que parece indicar una ubicación preferencial de los metales en la parte superficial de las probetas ensayadas.

Por materiales, el mortero es el material que mayor resistencia a la lixiviación de metales presenta, con la excepción del cesio, que se libera por completo en los tres

casos. Por el contrario, elementos como cobre, cobalto y plomo quedan por debajo del 10% lixiviado tras 90 días de ensayo en este material.

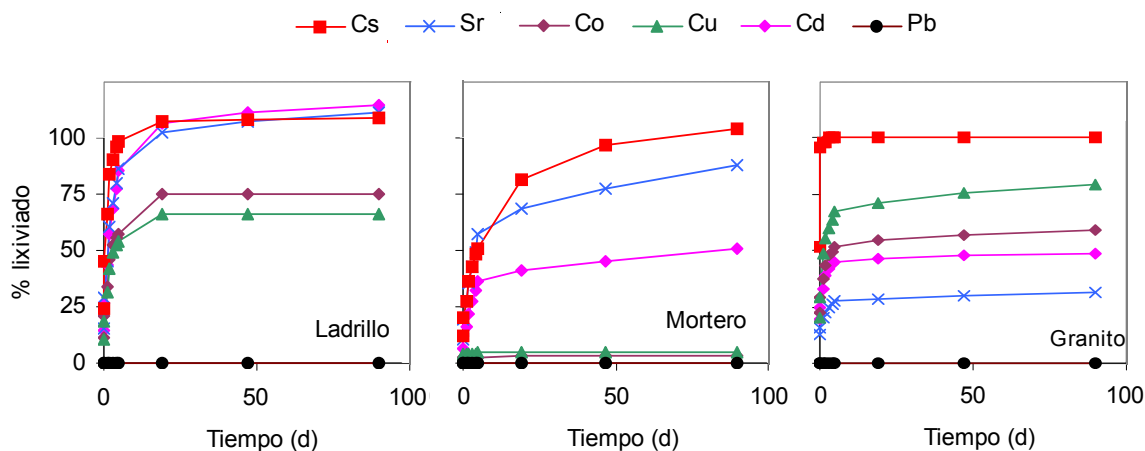


Figura 60. Resultados de lixiviación obtenidos en las probetas de mortero, granito y ladrillo saturadas en contaminantes en condiciones de vacío, tras 90 días de ensayo.

Ladrillo y granito, en cambio, presentan porcentajes superiores para la mayoría de metales, principalmente en el caso del ladrillo, para el que se observan porcentajes superiores al 60% en todos los casos. Por último, es muy destacable el comportamiento del plomo en los tres materiales, dado que su nivel de lixiviación es despreciable en todos ellos.

A partir de los datos obtenidos, es posible calcular los coeficientes de difusión (Tabla 20) aplicando la ecuación [35] y utilizando las gráficas comentadas en el Capítulo I, en función de si el porcentaje de lixiviación es superior o inferior al 20%, como establece la norma utilizada.

Los resultados obtenidos muestran unos índices de lixiviación (L) muy pequeños para la mayoría de metales, tanto en ladrillo como en granito. Esto indica un elevado ritmo de lixiviación y por tanto una reducida interacción metal-material. Por el contrario, en el mortero, sólo cesio y estroncio tienen valores de L inferiores a 10, mientras que el índice de lixiviación del plomo es superior a 13 en los tres materiales, pues no se lixivía en absoluto.

Es preciso destacar que los coeficientes obtenidos para el granito son ficticios, pues los metales no se distribuyen homogéneamente en este material, sino solamente a lo largo de sus microfracturas, como se vio en la Figura 40, por lo que no tiene lugar un proceso de difusión en el entramado de poros del material. Sin embargo, estos coeficientes sí son aplicables, puesto que dan una idea de la facilidad con que pasan

los contaminantes al medio, y pueden ser comparados con los obtenidos para los demás materiales.

Tabla 20. Parámetros obtenidos en el ensayo de lixiviación. L: índice de lixiviación; De: coeficiente de difusión efectiva.

	Mortero		Granito		Ladrillo	
Metal	D_e (cm^2/s)	L	D_e (cm^2/s)	L	D_e (cm^2/s)	L
Cs	3,4E-07	6,1	5,9E-06	5,4	6,3E-06	5,3
Sr	2,2E-08	5,3	2,5E-07	8,6	1,9E-06	4,8
Cu	1,2E-09	9,8	1,5E-06	7,2	5,6E-07	5,4
Co	1,4E-12	10,4	1,3E-06	7,5	7,8E-07	5,2
Cd	6,2E-12	5,9	1,2E-06	7,6	2,8E-06	4,6
Pb	3,5E-14	>13	8,9E-15	>13	<1E-15	>13

Para terminar este apartado, se representan en la Figura 61 los coeficientes de difusión efectivos (D_{ef}) obtenidos para cada material, así como los correspondientes índices de lixiviación (L), establecidos en la norma. Se observa que, en general, el cesio es el elemento lixiviado con mayor facilidad, lo que se traduce en unos coeficientes de difusión mayores, e índices de lixiviación más reducidos. El plomo, por el contrario, es el elemento con menores coeficientes en los tres materiales.

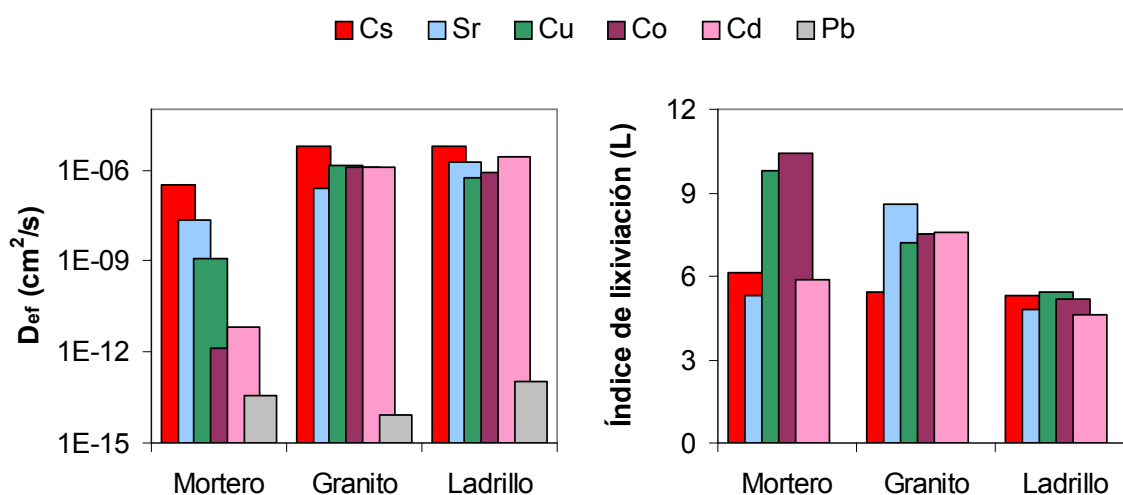


Figura 61. Coeficientes de difusión obtenidos mediante ensayo de lixiviación según norma ANSI/ANS-16.1-1986.

IV.4.2 COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DEL ION CLORURO

Como paso previo al estudio de migración de metales contaminantes, que constituye un hito importante dentro del presente trabajo, se ha considerado oportuno estudiar el fenómeno de difusión del ion cloruro, por ser éste un tipo de ensayo ampliamente estudiado en la bibliografía. En efecto, de la comparación de los coeficientes de difusión de los diferentes metales con los obtenidos para el ion cloruro se obtienen conclusiones interesantes, pues este ion puede considerarse una referencia para materiales de base cemento.

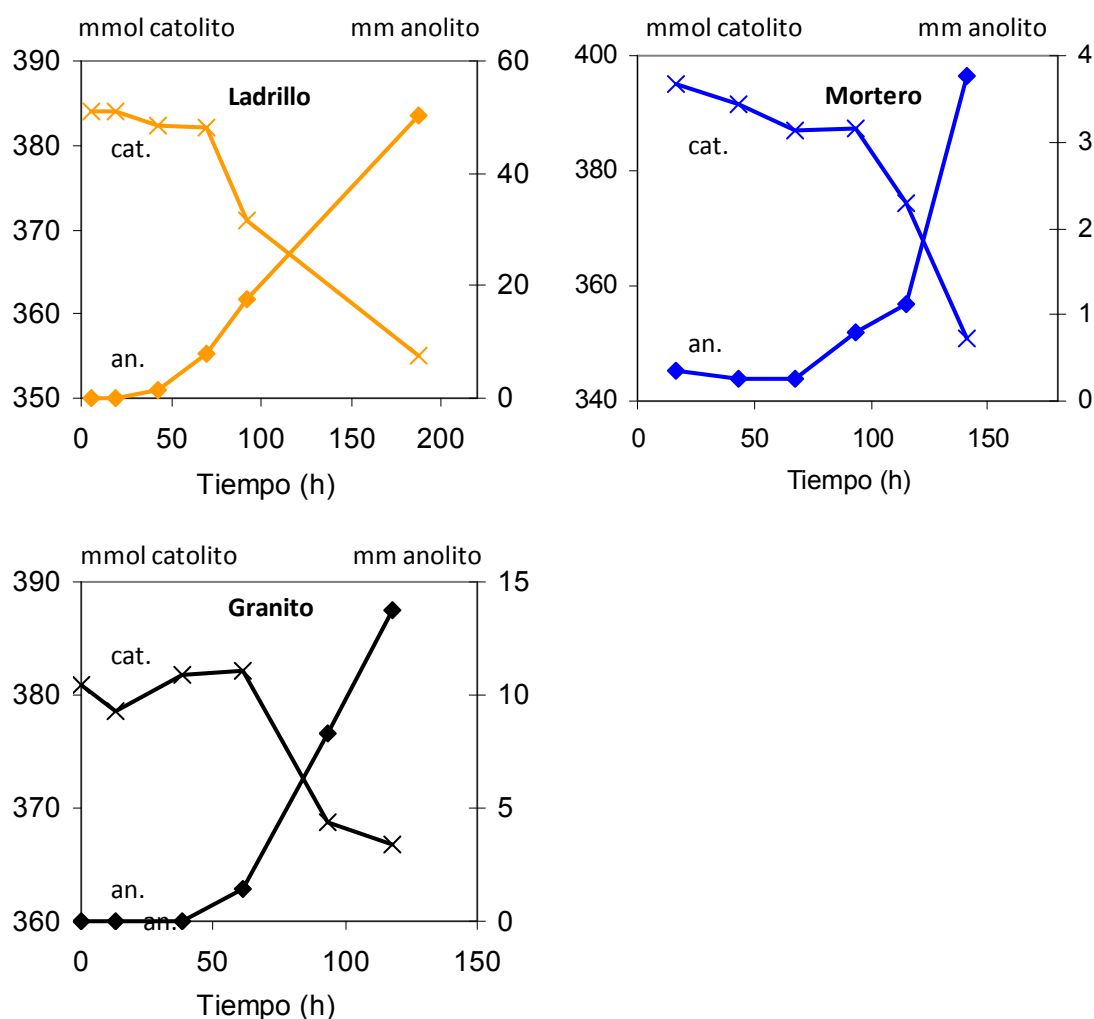


Figura 62. Evolución de la concentración del ion cloruro en las cámaras anódica y catódica de la celda empleada. (NaCl 1M inicialmente en el catolito. Electrodo de acero).

Los resultados obtenidos en los ensayos de migración de cloruros en estado estacionario se muestran en la Figura 62. Se ensayaron probetas de mortero, granito y ladrillo en las celdas electrocinéticas descritas en el Capítulo III, con una concentración

1M de ion cloruro, añadido en forma de NaCl en los catolitos de las celdas empleadas, con electrodos de acero y un voltaje aplicado de 12v. Se hicieron entre 3 y 5 repeticiones de cada material, si bien, debido a la gran coincidencia de los resultados obtenidos, sólo se incluye una de cada para facilitar el visionado.

Tabla 21. Valores de diferencia de potencial efectiva, densidad de corriente, tiempo de y número de transporte de cloruros en estado estacionario.

	ΔV_{ef} (v)	i (A/m ²)	τ (h/mm)	t_{Cl}
Mortero	9,01	10,94	6,51	0,09
Granito	10,6	2,62	5,70	0,73
Ladrillo	10,3	7,43	1,50	0,67

Como se observa en la figura, el ion cloruro, contenido inicialmente en el catolito de la celda, se desplaza paulatinamente, bajo la acción del campo eléctrico aplicado, hacia el anolito, que es el compartimiento destino, atravesando la red porosa de la pastilla de material, que separa ambas cámaras. Esto produce el descenso observado en la concentración de cloruros de los catolitos y el correspondiente aumento en los anolitos.

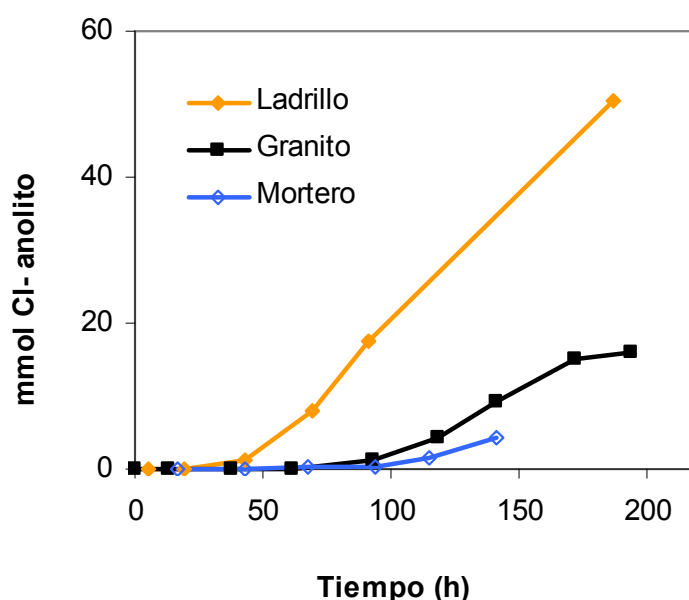


Figura 63. Concentración de ion cloruro obtenida en los anolitos de las celdas.

Durante el transcurso de los ensayos, se registró el voltaje efectivo establecido entre ambos lados de la probeta, así como la intensidad que circulaba entre los electrodos y, por tanto, a través de los materiales ensayados.

A modo de resumen se presentan, en la Tabla 21, los valores medios obtenidos para los principales parámetros descriptores del proceso de migración estudiado. En ella se incluyen los valores medios del potencial efectivo (ΔV_{ef}) establecido a ambos lados de la probeta, la densidad de corriente (i), el tiempo de paso (τ) normalizado al espesor de la probeta y el número de transporte (t_{Cl}) del ión cloruro en cada caso. Todos los valores están referidos al período en que se establece el llamado estado estacionario, en el que los iones pasan del compartimiento fuente al compartimiento destino a un ritmo constante.

Como se observa en la tabla, el tiempo de tránsito del ion cloruro es mucho menor para el ladrillo que para mortero y granito, que presentan valores muy parecidos. Atendiendo a todo lo anterior y a la Figura 63, en la que se resume el ingreso de cloruros en los anolitos de las celdas para los tres materiales, se puede concluir que el ladrillo es el material que, con diferencia, presenta una menor resistencia al paso de iones a su través. Por el contrario, los iones muestran una gran dificultad para atravesar las pastillas de mortero, en concordancia con tiempos de paso mucho menores. Es destacable la elevada densidad de corriente que circula por la celda en los ensayos realizados con este material, lo que, junto al hecho de que el número de transporte del ión cloruro sea tan bajo, da idea de la gran cantidad de iones adicionales que circula por el circuito.

Tabla 22. Coeficientes de difusión efectiva y aparente obtenidos para de mortero, granito y ladrillo en ensayos de migración en estado estacionario.

Material	$D_{ef} (cm^2/s)$	$D_{ap} (cm^2/s)$
Mortero	6,60 E-09	5,67 E-08
Granito	8,80 E-09	3,63 E-08
Ladrillo	5,27 E-08	6,37 E-07

Para concluir este apartado, en la Tabla 22 se representan los correspondientes coeficientes de difusión efectiva de cloruros para cada material, obtenidos mediante aplicación de la ecuación modificada de Nernst-Planck, que fue comentada en el capítulo introductorio. En consonancia con todo lo anterior, el ladrillo es el material

con el coeficiente de difusión más elevado de los tres, seguido de granito y, en último lugar, mortero.

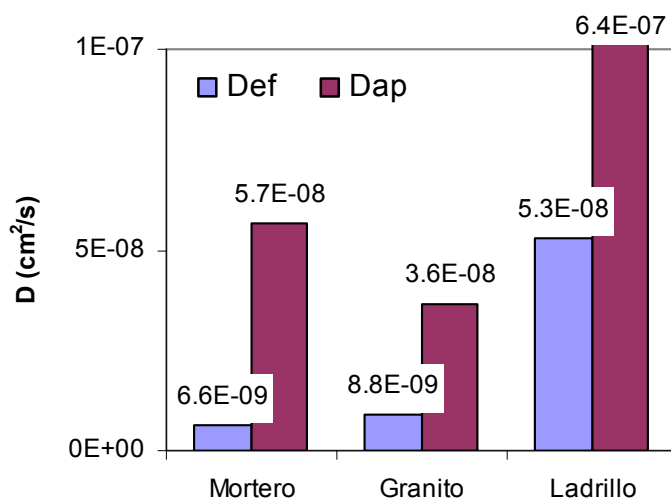


Figura 64. Coeficientes de difusión efectiva y aparente del ion cloruro para mortero, granito y ladrillo.

IV.4.3 DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE METALES

Una vez analizado el modo en que se disponen los metales cuando entran en contacto con las tres matrices, se describen en este apartado los ensayos destinados a estudiar la migración de iones a través del entramado poroso que constituyen cada uno de los materiales, con el objetivo de obtener unos coeficientes de difusión efectivos. Como se comentó en el Capítulo II, se han realizado ensayos para obtener estos coeficientes para cada uno de los seis cationes metálicos considerados en el presente trabajo de investigación.

Se presentan a continuación (Figura 65) los resultados obtenidos en los ensayos de migración de especies metálicas contaminantes, mediante técnicas electroquímicas similares a las utilizadas para el estudio del ion cloruro (sección IV.4.2).

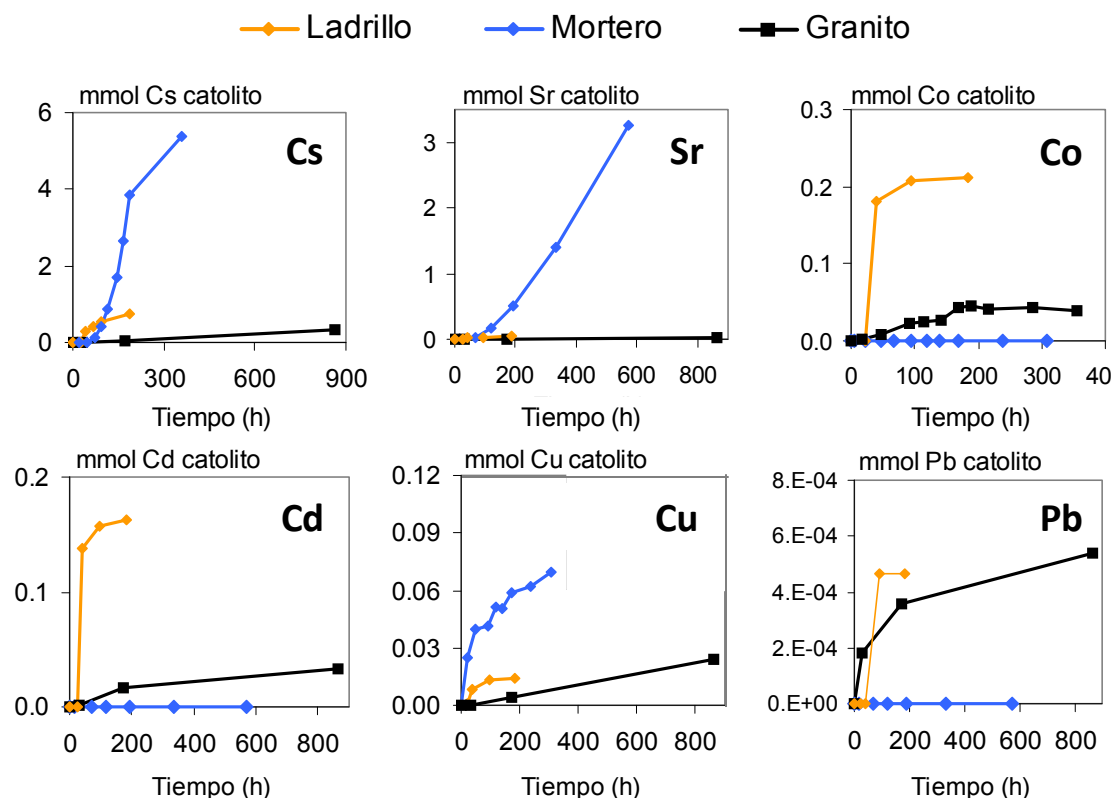


Figura 65. Migración de los iones contaminantes estudiados a través de mortero, granito y ladrillo, hacia el compartimento catódico de las celdas electrocinéticas.

Al contrario que en el caso del ion cloruro, que por su carácter aniónico migra hacia las cámaras aniónicas de las celdas, los metales estudiados en este trabajo se encuentran todos en su forma catiónica en solución acuosa, y por tanto migran hacia las cámaras catódicas. En la Figura 65 se presentan las curvas de ingreso de los elementos Cs, Sr, Co, Cd, Cu y Pb en los catolitos, para los tres materiales estudiados.

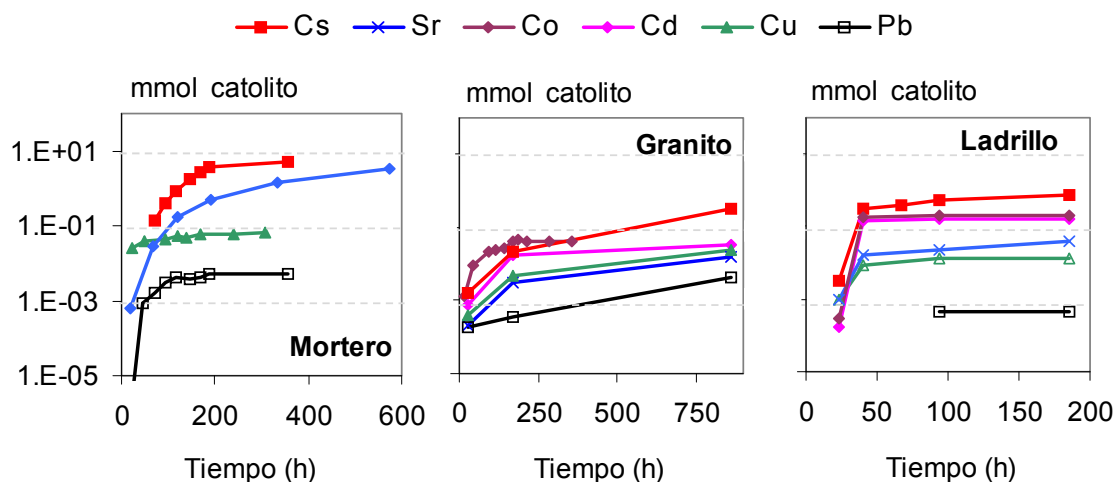


Figura 66. Migración de contaminantes a través de probetas de cada material en celda electrocinética.

Por materiales, el mortero es el material en el que los iones considerados llegan con mayor celeridad hasta los compartimentos catódicos, seguido de ladrillo y granito. Por otra parte, atendiendo a la Figura 66, se observa con claridad que el Cs es el elemento con mayor facilidad de migración de los seis considerados. El Pb, por el contrario, muestra el menor ritmo de ingreso en los catolitos, para los tres materiales estudiados.

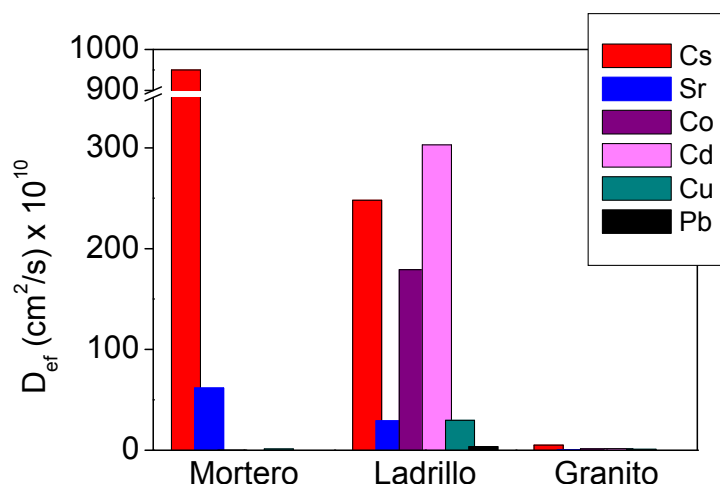


Figura 67. Coeficientes de difusión efectivos obtenidos a partir de ensayos de migración en estado estacionario.

A partir de los datos de migración de metales y de evolución de potencial efectivo e intensidad en las celdas, se obtienen los parámetros recogidos en la Tabla 23, donde se presentan los valores medios de tiempo de paso, número de transporte y finalmente los coeficientes efectivos y aparentes de difusión, representados en la Figura 67.

Los coeficientes obtenidos describen la tendencia observada anteriormente, según la cual el cesio presenta una gran facilidad de paso a través del mortero y, en menor medida, del ladrillo. Este material, en cambio, presenta en general unos coeficientes más elevados para el resto de elementos, y especialmente cobalto y cadmio. Por el contrario, el plomo es el elemento con los coeficientes más bajos de todos los estudiados.

Tabla 23. Coeficientes de difusión efectivo y aparente, tiempos de paso y números de transporte en estado estacionario.

		$D_{\text{ef}} (\text{cm}^2/\text{s}) \cdot 10^{10}$	$D_{\text{ap}} (\text{cm}^2/\text{s}) \cdot 10^{10}$	$\tau (\text{h}/\text{mm})$	t_i
MORTERO	Cs	950	3,930	3,42	0,044
	Sr	61,7	391	7,77	0,021
	Co	0,018	31,300	0,10	<0,001
	Cd	-	-	-	-
	Cu	1,29	-	-	-
	Pb	-	-	-	-
GRANITO	Cs	5,10	444	6,59	-
	Sr	0,22	1,280	2,14	0,0023
	Co	1,46	959	1,55	0,039
	Cd	1,62	1,330	1,57	0,012
	Cu	0,91	1,969	1,06	0,0036
	Pb	-	-	-	-
LADRILLO	Cs	248	16,800	0,63	0,057
	Sr	29,3	8,270	2,81	0,026
	Co	179	9,630	0,73	0,091
	Cd	303	9,680	0,73	0,071
	Cu	29,7	10,570	0,67	0,0024
	Pb	3,51	4,092	1,25	0,0002

Una vez determinados los coeficientes de difusión efectiva específicos de cada elemento en cada material mediante los ensayos de lixiviación y en celda electrocinética, se puede establecer una correlación con los resultados de ambos métodos. Esta relación se presenta en la Figura 68, donde se aprecia que, pese a las notables diferencias existentes en los métodos de ensayo, los coeficientes obtenidos son considerablemente parecidos, especialmente en el mortero, para el que se observa una muy buena proporcionalidad.

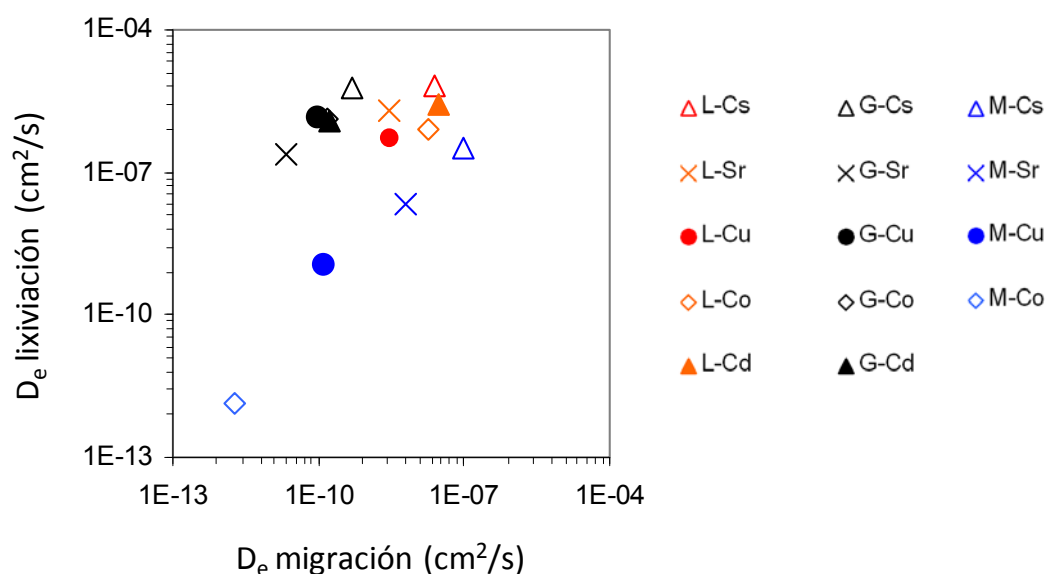


Figura 68. Relación entre los coeficientes de difusión efectivos obtenidos mediante ensayos de lixiviación y en celda de migración electroquímica.

IV.4.4 DESCONTAMINACIÓN ELECTROQUÍMICA

A continuación se describen los resultados obtenidos en los ensayos de extracción de metales en probetas de mortero y ladrillo saturadas en metales contaminantes, mediante la aplicación de campos eléctricos en celda electroquímica.

Esta parte final del estudio no se ha realizado con probetas de granito, por diferentes razones. En primer lugar, este material ha mostrado una muy baja capacidad para absorber incluso en condiciones de vacío la disolución contaminante, debido a su baja porosidad natural. Por otra parte, en el estudio de la microscopía de este material se observó una disposición muy heterogénea de los contaminantes en su estructura, de manera que estos se alojan únicamente en las microfracturas del material, factor que por otra parte puede variar mucho según las probetas con las que se trabaje. Por último, los bajos coeficientes de difusión obtenidos para todos los contaminantes a su través en los ensayos de migración en celda electrocinética provocan unos niveles de concentración muy pequeños en las cámaras electrolíticas de las celdas, que impiden obtener resultados fiables en lo referente al análisis químico.

IV.4.4.1 Evolución del voltaje y la intensidad eléctrica

Durante el transcurso de los ensayos se registró tanto el voltaje efectivo establecido a ambos lados de la probeta como la intensidad de corriente que circulaba a su través, cuya evolución se muestra en la Figura 69, para los tres materiales estudiados.

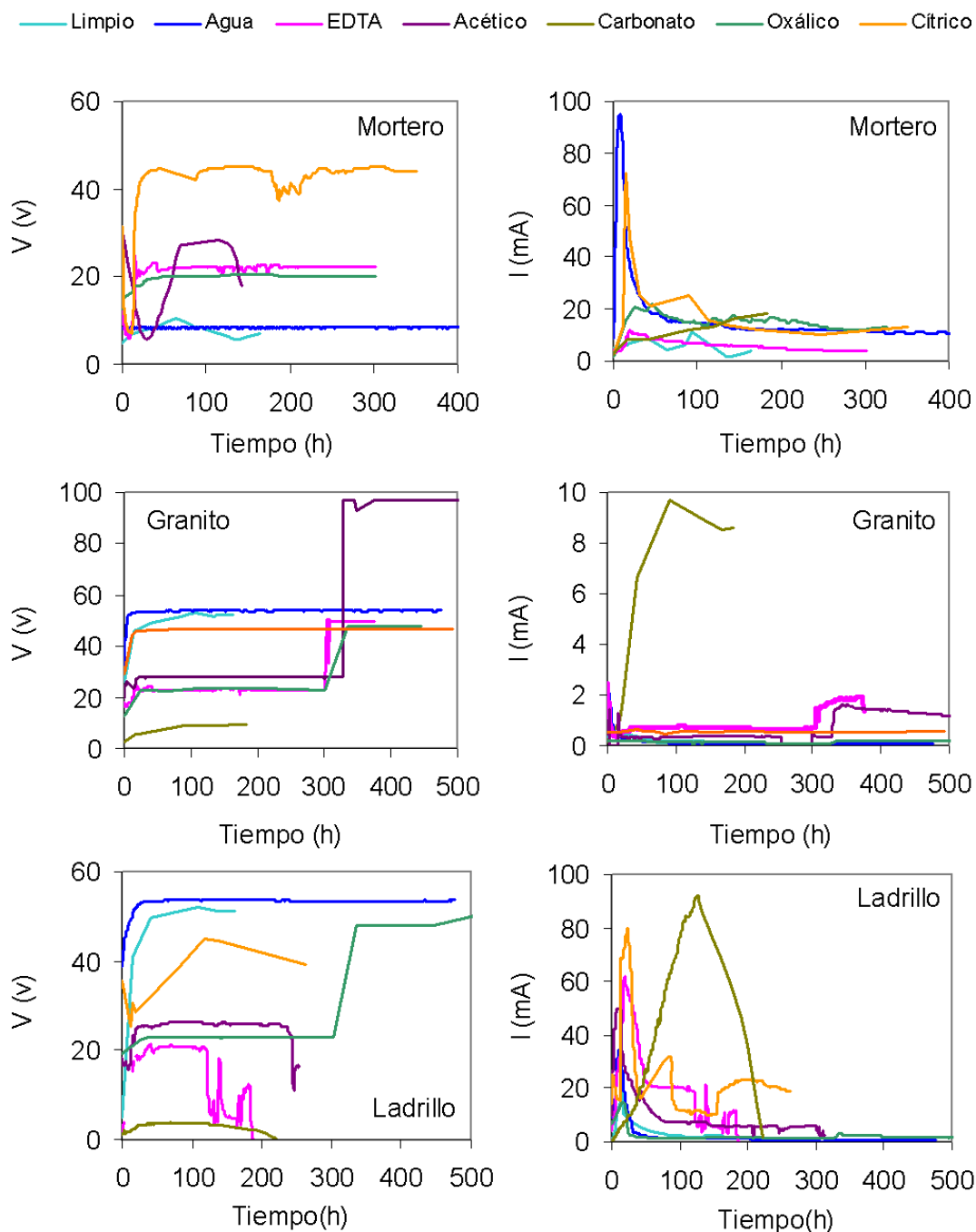


Figura 69. Voltaje efectivo e intensidad de corriente a través en las celdas de migración, tanto con probetas limpias como saturadas en contaminantes, con las diferentes soluciones potenciadoras estudiadas.

Se observa que, como norma general, el voltaje efectivo evoluciona rápidamente hasta alcanzar el valor impuesto por la fuente, para los tres materiales por igual. En cuanto a la intensidad, para todos los ensayos realizados se produce un pico inicial, cuya máximo depende en gran medida de la disolución empleada, así como del voltaje aplicado. A partir de ese punto máximo, la intensidad desciende de manera asintótica a lo largo del resto del ensayo.

Este hecho contrasta con lo observado en los ensayos de migración, en los que el pico de intensidad tenía lugar de una manera mucho más gradual y retrasado en el tiempo, lo que puede atribuirse a la diferencia en el estado inicial de la probeta. En efecto, en los ensayos de migración, los poros del material estaban saturados en agua destilada, mientras que en los de extracción de contaminantes, lo están en una disolución concentrada de sales metálicas cloruradas, por lo que la concentración inicial de iones es mucho mayor, lo que se traduce en una menor resistencia eléctrica del circuito. Así se explica el establecimiento de una intensidad de corriente muy alta y un voltaje reducido en los primeros compases de cada ensayo de extracción.

En cualquier caso, como se indicó en el Capítulo III, para fijar el voltaje teórico impuesto en cada caso el único criterio considerado fue la consecución de una densidad de corriente comparable en todos los casos. Es por ello que los voltajes establecidos en los ensayos con granito fueron en general superiores a los correspondientes a ladrillo y mortero, dado que aquel material es el que impone una mayor resistencia eléctrica en el circuito establecido.

En las figuras siguientes se hace referencia a los ensayos llevados a cabo con probetas de material limpio y agua destilada, como referencia, y con probetas de material saturado en metales, para los que se ensayó con agua destilada, EDTA, acético, oxálico, Na_2CO_3 y ácido cítrico.

IV.4.4.2 Evolución del pH y la conductividad eléctrica

La evolución de los valores de pH en los compartimentos anódico y catódico para todas las disoluciones empleadas en la descontaminación de cada material se presenta en la Figura 70. El pH de las cámaras viene determinado inicialmente por el de las disoluciones empleadas, pero después varía progresivamente por acción de las reacciones electródicas que tienen lugar. Dado que los electrodos empleados son de titanio, el agua se oxida en los anolitos, donde se generan protones, y se reduce en los catolitos, en los que se producen los correspondientes iones hidroxilo. Por lo tanto, dada la naturaleza de estas reacciones, el pH de ambas cámaras se desvía del inicial

definido por la disolución tanto más cuanto mayor sea la densidad de corriente que pasa por el circuito.

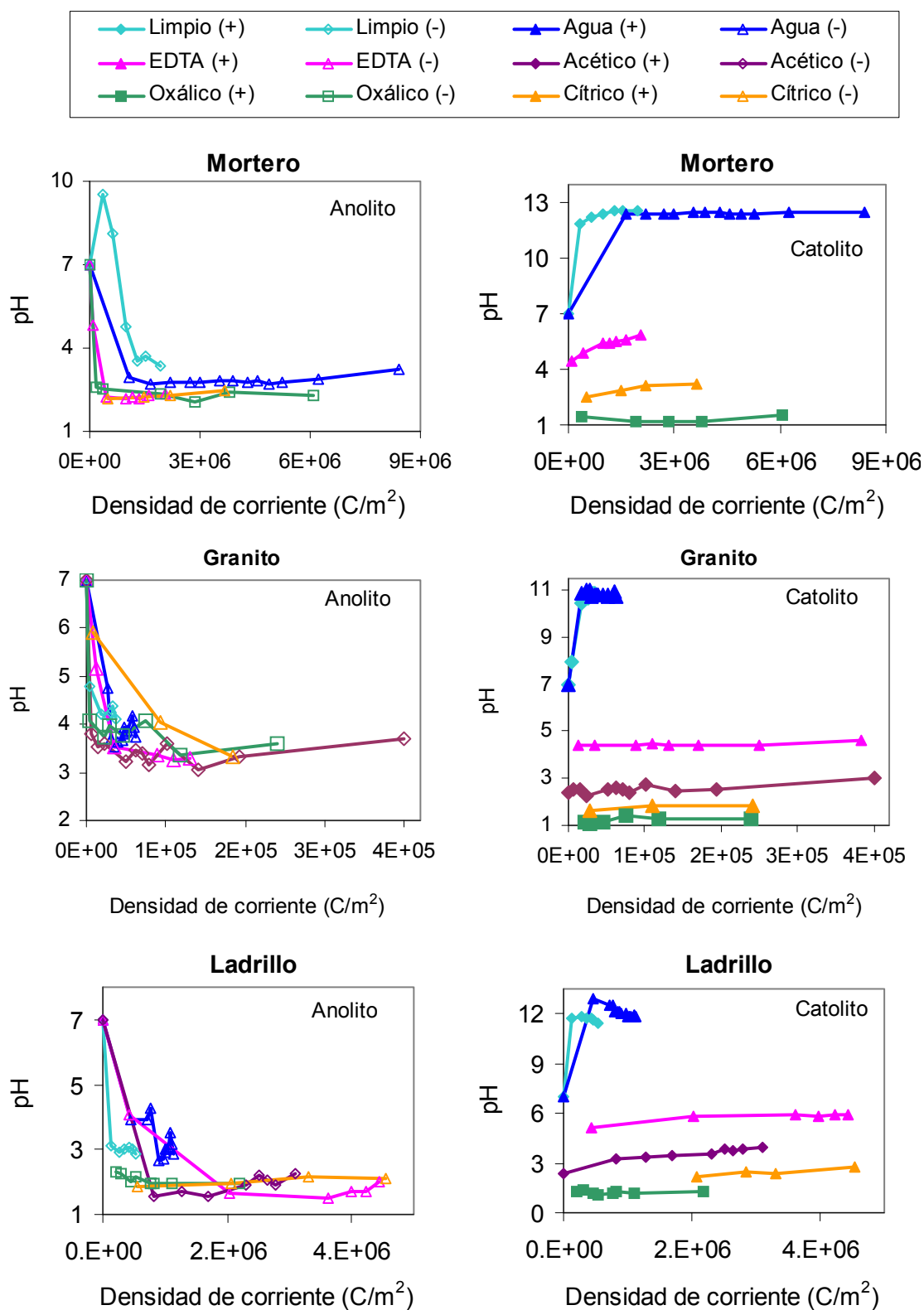


Figura 70. Evolución del pH en las cámaras anódica y catódica de las celdas electrocinéticas, durante los ensayos de descontaminación de probetas de mortero, granito y ladrillo con diferentes soluciones extractantes.

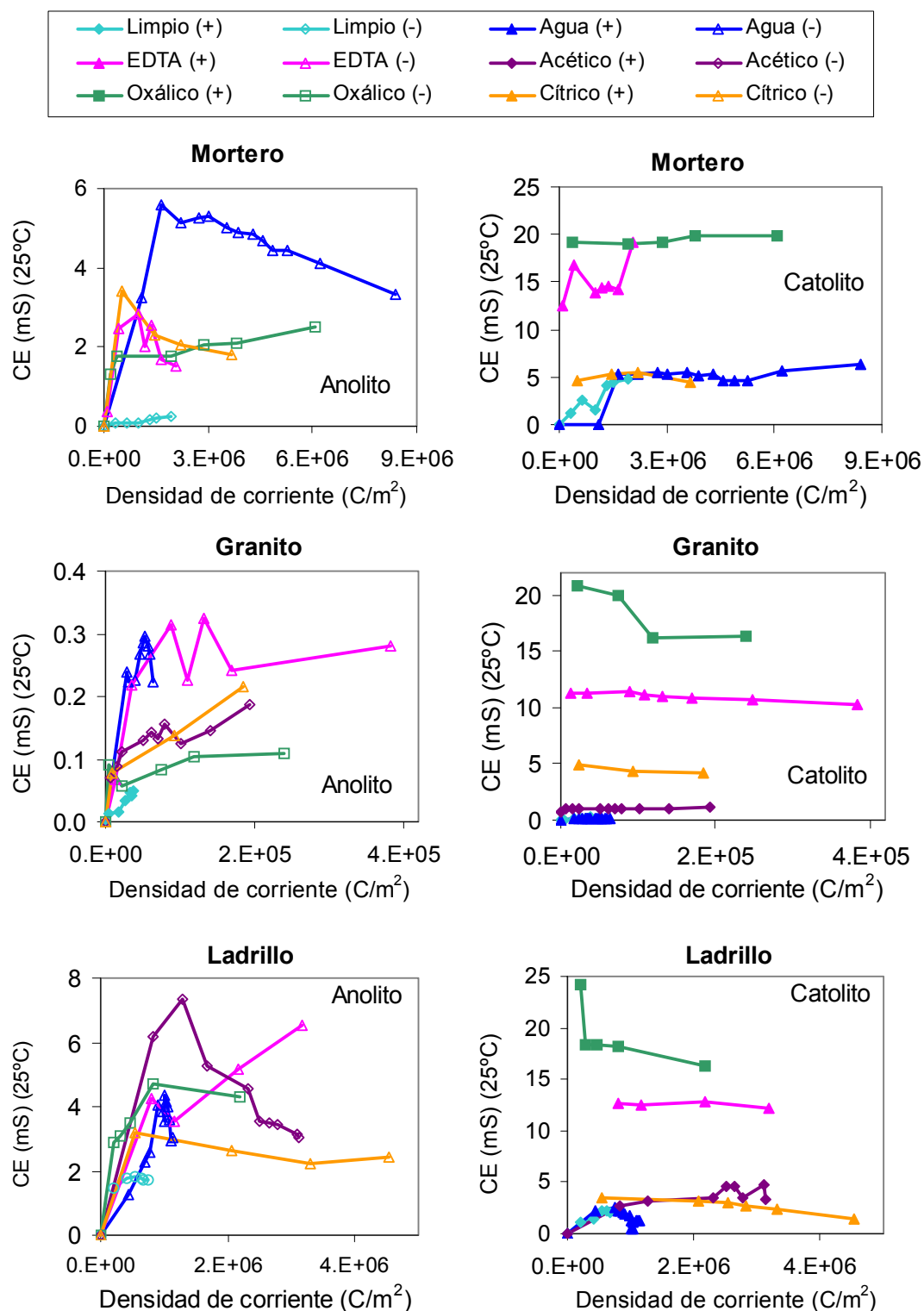


Figura 71. Evolución de la conductividad eléctrica en las cámaras anódica y catódica de las celdas electrocinéticas, durante los ensayos de descontaminación de probetas de mortero, granito y ladrillo con diferentes soluciones extractantes.

Como se aprecia en la figura, el cambio de pH se produce bruscamente, en general cuando tiene lugar el pico de intensidad visto en la Figura 69, es decir, en las primeras 24 horas, momento en que el agua se hidroliza a mayor velocidad.

IV.4.4.3 Reacciones electródicas

Para determinar la cantidad de agua hidrolizada en los compartimentos electródicos, hay que recurrir a la Ley de Faraday, por la cual, por cada 96.486 C de corriente circulante a través de un sistema se forman un equivalente de iones OH^- en el cátodo y un equivalente de iones H^+ en el ánodo.

Las reacciones electródicas que tienen lugar en una celda electroforética o en las celdas empleadas en el ensayo electroosmótico (EDC) son razonablemente similares. Sin embargo, dado que la medida que se toma en el primer caso es prácticamente instantánea, no puede apreciarse un cambio de pH efectivo en el sistema durante la toma de datos. En cambio, en el caso de los ensayos de electroósmosis existe un proceso progresivo de acidificación del anolito y alcalinización del catolito, consecuencia de las reacciones electródicas que tienen lugar a lo largo del ensayo (Figura 70). Los iones hidroxilo generados en el cátodo atraviesan la probeta ensayada en dirección al ánodo, mientras que los iones H^+ generados en el ánodo tienden a desplazarse hacia el polo negativo de la celda, atravesando la red de poros del material. Durante este trayecto, tienen lugar procesos físico-químicos de sorción, que provocarán cambios de pH en la fase acuosa contenida en esta red de poros.

Con la aplicación del campo eléctrico en la celda electrocinética, tanto los iones presentes en las soluciones de ambos compartimentos electródicos como los disueltos en la solución de los poros intersticiales del propio material se moverán hacia el electrodo correspondiente, según el signo de su carga eléctrica. Los iones atravesarán así el bloque sólido, en un proceso de migración eléctrica, y por tanto de transporte de carga a través de la celda. Cada ion contribuye a la transferencia de corriente en una proporción conocida como “número de transporte” o “número de transferencia”.

El resultado de los dos procesos de transporte, una vez sumado el fenómeno de difusión química –despreciable en este tipo de experimentos–, dependerá en gran medida de la intensidad del campo eléctrico aplicado a la celda. En los ensayos de electroforesis, la migración eléctrica también tiene lugar, si bien no en la red de poros del material sólido sino en la misma solución en que quedan suspendidas las partículas. De este modo, dado que las limitaciones para la electromigración son aún mucho menores que en los ensayos realizados con probeta sólida, el fenómeno de la difusión es despreciable.

En cuanto a los *efectos electrocinéticos*, han sido explicados anteriormente, por lo que aquí se indicará únicamente que el fenómeno conocido como electroósmosis es el efecto electrocinético que tiene lugar cuando un sólido permanece estacionario y el líquido se desplaza en respuesta al campo eléctrico aplicado. La electroforesis, por otra parte, se produce cuando las partículas son inducidas al movimiento por la acción de un campo eléctrico. En ambos casos, la dirección del flujo de líquido dependerá del signo de las cargas superficiales de la red de poros.

Finalmente, el *efecto Joule* se define como el aumento de temperatura que se produce como resultado del paso de corriente a través de un conductor. Se expresa en términos de intensidad de corriente o de voltaje a través de una resistencia, y es proporcional al tiempo de aplicación de la corriente. En referencia a este efecto, y de nuevo debido a las diferencias en las escalas de tiempo del ensayo, incluso aunque la intensidad que circula por la celda es mucho mayor que en el caso de los ensayos electroosmóticos, el calor total generado en la celda electroforética es mucho menor.

Por lo tanto, como consecuencia de los procesos mencionados se producen cambios en la concentración de las especies presentes en la fase acuosa del material. Esto implica la alteración del equilibrio sólido/líquido de los poros, que puede llevar asociada una modificación de la microestructura con fenómenos de disolución y/o precipitación, adsorción/desorción, etc., con las correspondientes variaciones del potencial zeta. Estas alteraciones deben ser necesariamente diferentes en los dos sistemas estudiados, y, para un mismo sistema, diferentes en función del material y del electrolito empleado.

IV.4.4.4 Flujo electroosmótico en celda electrocinética

En la Figura 72 se representa el flujo electroosmótico generado en los ensayos de descontaminación mediante aplicación de campo eléctrico en celda de migración. Los resultados se muestran en términos de volumen de disolución acumulado en el compartimento catódico o anódico de la celda, en función de la densidad de corriente que ha circulado por el circuito. Se considerará flujo positivo el que se establece desde el anolito hasta el catolito, y flujo negativo el de sentido contrario.

Como se aprecia en la figura, el flujo varía enormemente en función de la disolución empleada. Por materiales, el mortero es el material donde los flujos registrados son menos intensos, estando comprendidos entre +25 y -25 ml de disolución a lo largo de todo el ensayo. Los flujos de signo negativo, es decir, hacia el anolito, tienen lugar en los ensayos realizados con ácido acético o agua. Por el contrario, con los ácidos cítrico, EDTA y oxálico se generaron, en orden decreciente de intensidad, flujos positivos o

dirigidos hacia el catolito. En cualquier caso, para todos esos agentes se obtuvieron flujos más intensos que para el caso del carbonato sódico, con el que no se observó flujo electroosmótico, al igual que para las probetas de mortero natural sin contaminar.

Con el ladrillo se generaron, en general, flujos de mayor intensidad, y generalmente de signo positivo. Al contrario que para el mortero, en este material sí se produce flujo en el ensayo preliminar con probeta limpia y agua destilada, lo que da idea de la diferente naturaleza de ambos materiales. En cuanto a las probetas saturadas en metales, para todas se obtuvieron flujos positivos o hacia el catolito, salvo para el caso de utilizar agua destilada, que de nuevo volvió a producir flujo negativo.

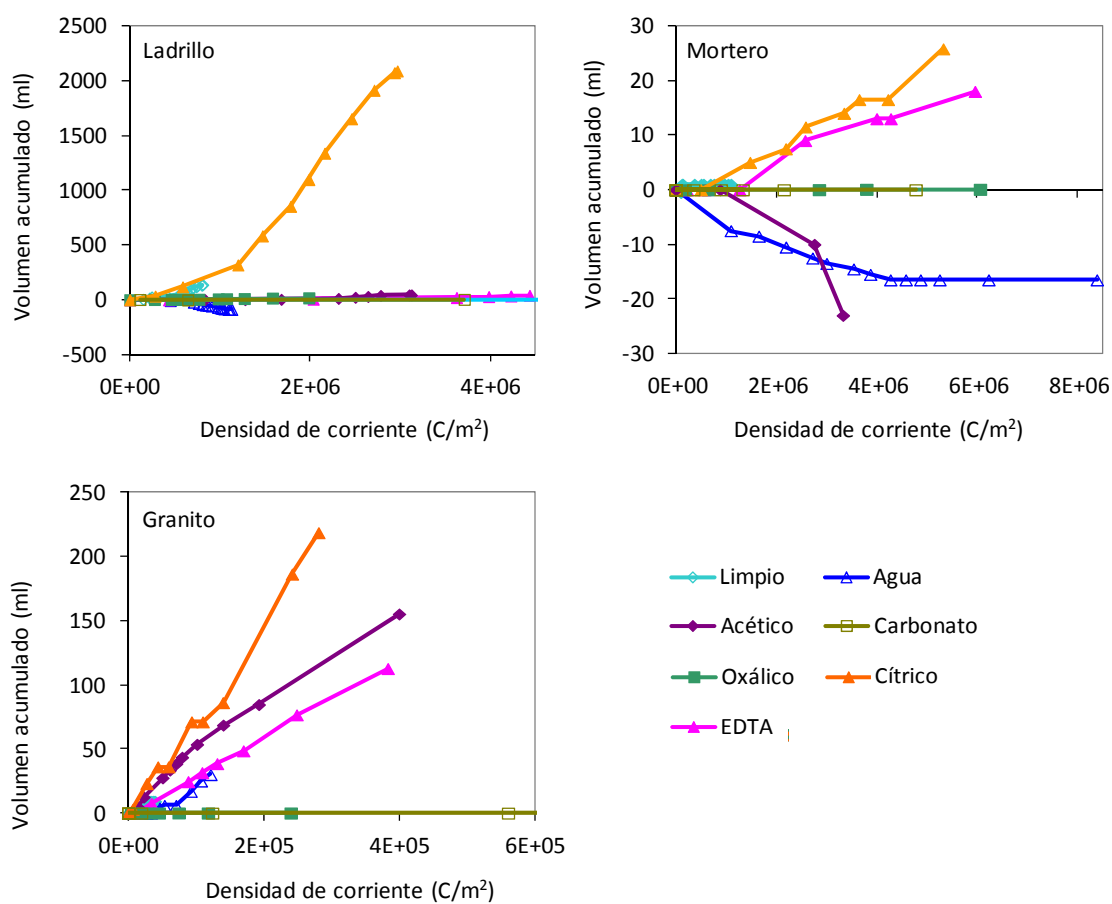


Figura 72. Flujo electroosmótico registrado en los ensayos de descontaminación realizados con probetas de mortero, ladrillo y granito. Los flujos positivos tienen lugar hacia el catolito, mientras que los negativos se dirigen al anolito.

Al igual que para el mortero, el ácido cítrico fue el agente que mayor flujo produjo, siendo en este caso el mayor de todos con mucha diferencia. En concreto, más de dos

litros de disolución se transportaron por electroósmosis desde el anolito hasta el catolito de las celdas.

En cuanto al granito, con todas las disoluciones empleadas se ha producido flujo positivo, salvo en el caso del carbonato sódico que, al igual que en los otros dos materiales, no produce flujo alguno. Con todas las demás disoluciones estudiadas se consiguieron flujos de mayor intensidad que para agua destilada. Por otra parte, el ácido cítrico vuelve a mostrarse como el agente que maximiza el flujo electroosmótico.

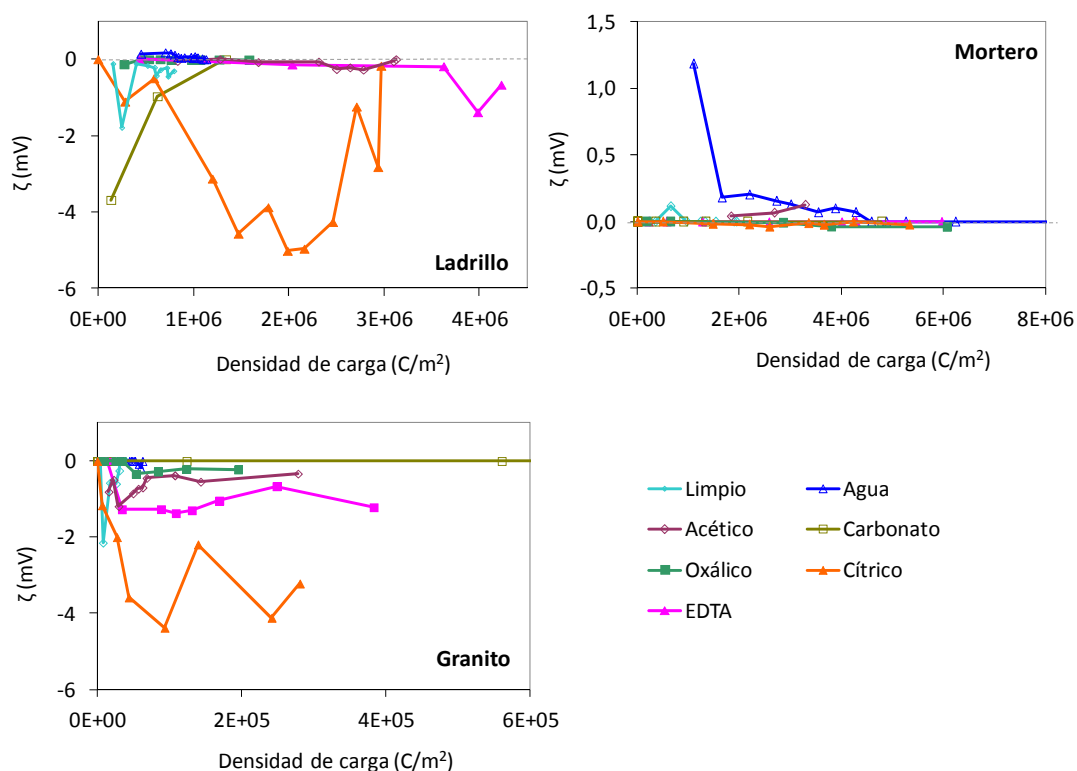


Figura 73. Evolución del potencial Z en función de la densidad de corriente que circula en los ensayos realizados en celda electroquímica.

Conociendo la evolución del flujo electroosmótico y del voltaje efectivo a ambos lados de la probeta, mediante la ecuación [20] se pueden obtener los correspondientes potenciales zeta del interior de los poros del material ensayado. Estos valores se presentan en la Figura 73, en función de la densidad de corriente pasada en cada caso.

Los flujos negativos o hacia el catolito observados en las probetas de ladrillo y granito son producidos por los potenciales zeta positivos que se generan en los poros de la pastilla situada en el centro de la celda de migración. Como se aprecia en la figura, el ácido cítrico es el que maximiza estos valores, de acuerdo con lo observado anteriormente, hasta potenciales en torno a -5mV en ambos materiales. El resto de

disoluciones produce generalmente valores inferiores a 1mV en valor absoluto, salvo el agua destilada para probetas de ladrillo contaminadas, que produce potenciales ligeramente positivos, lo que origina el pequeño flujo hacia el anolito.

Por otra parte, el mortero presenta un comportamiento muy diferente al de los otros dos materiales. Tanto en el caso de probetas de mortero natural como saturado en metales y utilizando agua destilada como electrolito, el potencial zeta del material es positivo, hasta valores superiores a +1mV, lo que origina los flujos negativos o hacia el anolito observados en la Figura 72. Con el resto de disoluciones, salvo el ácido acético, se producen potenciales negativos, si bien éstos son de escasa magnitud, en todos los casos inferiores a -0.1mV.

IV.4.4.5 Diferencias de potencial ζ observadas en los ensayos en celda electrocinética y electroforética

Una vez analizados los flujos electroosmóticos que se establecen en los ensayos en celda electrocinética, pueden observarse apreciables diferencias con respecto a los realizados con electroforesis en Z-metro. Se describen a continuación las principales:

- Para el mortero, los valores de potencial ζ observados en la bibliografía para gel CSH pulverulento en soluciones diluidas, sugerían que los iones Ca^{2+} actúan como determinantes de potencial para la superficie del gel (Banfill, 1994) (Yang *et al.*, 1997) (Nachbaur *et al.*, 1998) (Viallis-Terrisse *et al.*, 2001). De hecho, estos autores afirmaban que, a bajas concentraciones de Ca, el potencial ζ se vuelve positivo, con un punto de carga cero (ZPC) de 2 mmol/l. Esta afirmación está en consonancia con los resultados obtenidos en este trabajo, teniendo en cuenta que en el ensayo electroosmótico realizado con probetas de mortero, que contienen su propia solución intersticial saturada en calcio, los valores de potencial obtenidos con agua destilada son positivos, debido a la adsorción de iones Ca^{2+} en los sitios negativos del CSH. Como se preveía, los valores son superiores con las muestras contaminadas, dado que la mayoría de los cationes contaminantes precipitan o quedan adsorbidos por el pH alcalino de la fase acuosa.
- Con la excepción del carbonato sódico, para el que no se detectó generación de ningún flujo, y el ácido acético, que genera signo positivo debido a la ausencia de asociación con los metales, ya sean constituyentes o contaminantes, todas las soluciones estudiadas cambian el signo del potencial ζ , generando flujos electroosmóticos hacia el catolito de las celdas empleadas, y por lo tanto

superficies cargadas negativamente en la red de poros de las diferentes matrices empleadas.

- En este sistema, los agentes “quelantes” parecen ser más efectivos que los agentes catalogados como “precipitantes”, ya que, mientras que el fenómeno de precipitación tiene lugar en la red de poros del material sólido, en los ensayos electroforéticos la precipitación ocurría en la propia celda, retirando Ca de modo incluso más eficiente que los quelantes. Por lo tanto, el ácido cítrico, que no resultaba muy eficaz en electroforesis, asume aquí un importante rol, junto con el Na₂-EDTA así como el ácido oxálico, que también es capaz de asociarse con el Ca para formar un complejo soluble EDTA ($\text{Ca}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\log \beta_1 = 3,0$). Por lo tanto, en el caso de este ácido, se produce una competencia entre las reacciones de precipitación y formación de complejos, en función del pH reinante. Para ladrillo y granito, la tendencia observada es muy similar, con la salvedad de que se produce un aumento considerable del potencial ζ con ácido cítrico, que puede ser atribuida a la formación de complejos de Fe.

Finalmente, una vez determinados los potenciales Z de las probetas en estado monolítico mediante los ensayos realizados en celda electroquímica, se pueden comparar estos valores con los obtenidos para material pulverulento con z-metro (Figura 74). Teniendo en cuenta que de los ensayos en celda se obtiene una serie de valores de potencial a lo largo del tiempo, se han utilizado como representativos los máximos en valor absoluto obtenidos en cada caso.

Puede deducirse que, aun produciéndose las mismas tendencias (con la excepción del carbonato) para los dos sistemas estudiados ($\text{AD} \approx \text{AA} < \text{AO} < \text{E} < \text{AC}^8$), existen notables diferencias referentes al potencial ζ , y deben hacerse algunas consideraciones:

- Por un lado, para los tres materiales estudiados, es destacable los valores mucho mayores (en valor absoluto) obtenidos por el método de electroforesis.
- Todos los valores obtenidos con el dispositivo z-metro son negativos. Sin embargo, con las celdas electrocinéticas se han observado valores positivos empleando agua (tanto con muestras limpias como contaminadas) y con ácido acético, dado que no tienen atracción por los contaminantes introducidos, lo que ha sido explicado en términos de *dilución*.

⁸ AD (Agua destilada), AA (ácido acético), AO (ácido oxálico), E (EDTA) y AC (ácido cítrico).

- El carbonato produce potenciales prácticamente despreciables, que han sido atribuibles a la precipitación de CaCO_3 en la red de poros, en condiciones de saturación de Ca. Las diferencias con respecto a los ensayos electroforéticos han sido explicadas por la escasa importancia de la red de poros en este último caso.
- Finalmente, ácido oxálico, EDTA y ácido cítrico cambian el signo del potencial por formación de complejos, sin apreciarse grandes diferencias en el valor absoluto máximo registrado, lo que puede ser atribuido a un control del transporte de masa (electroósmosis y electromigración de especies cargadas), debido a la mayor tortuosidad y menor tamaño de la red de poros del mortero.

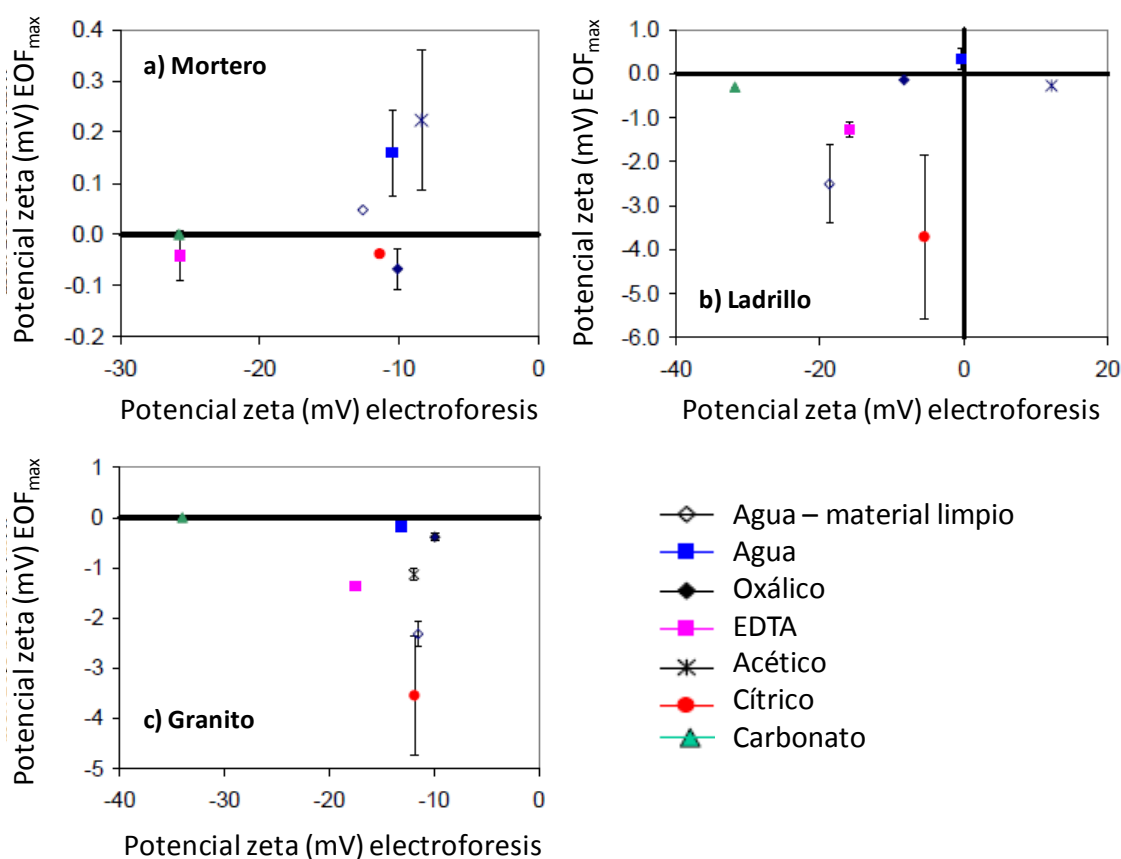


Figura 74. Comparación entre los valores máximos absolutos encontrados en los ensayos electroosmóticos (media de los diferentes experimentos realizados con su correspondiente desviación estándar), y los valores obtenidos en celda electroforética (EOF: flujo electroosmótico).

En términos generales, ladrillo y granito siguen los mismos principios que el mortero, con la salvedad de que, en estado natural sin contaminar, y empleando agua como

solución, generan valores negativos de potencial ζ (en ocasiones durante un periodo de tiempo muy reducido, ver Figura 73). Por otra parte, existe una separación más clara en las diferentes soluciones ensayadas, con respecto a sus respectivas tendencias a la formación de complejos, que puede explicarse por el tamaño mayor del diámetro de poro, lo que limita el fenómeno de desorción de contaminantes en la matriz.

Así pues, cuando se emplea la técnica de electroforesis, las condiciones existentes en las muestras monolíticas deben ser reproducidas fielmente para obtener resultados fiables, en la medida en que son estas matrices, con su solución de poros característica y específica, las condiciones reales donde el fenómeno estudiado tiene lugar.

IV.4.4.6 Eficacia del proceso de extracción electroquímica

Los porcentajes de extracción de metales en mortero y ladrillo se presentan en la Figura 75 y Figura 76 respectivamente. Como se comentó con anterioridad, se han descartado los resultados obtenidos con probetas de granito pues no mostraban la consistencia adecuada, al estar a menudo por debajo de los límites de detección del equipo de FRX empleado.

Los porcentajes de recuperación de contaminantes obtenidos para las probetas cilíndricas de mortero y ladrillo varían grandemente tanto en función del metal considerado como de la disolución que se haya empleado en las celdas electrocinéticas. En cualquier caso, las curvas obtenidas presentan generalmente una forma asintótica, de manera que la mayor extracción de metal procedente del entramado poroso del material se produce generalmente en las primeras horas de ensayo, mientras que a lo largo del mismo esta cantidad se va reduciendo gradualmente hasta permanecer prácticamente constante en un valor máximo de extracción.

El cesio es el elemento que claramente se extrae con mayor facilidad en las probetas de mortero. En concreto, con todas las disoluciones se han obtenido porcentajes de extracción superiores al 70% con valores de carga en torno a $2 \cdot 10^6 \text{ C/m}^2$. Para este elemento el agua se muestra como el vehículo más efectivo de extracción, si bien tanto EDTA como los ácidos oxálico y cítrico consiguen porcentajes notablemente elevados.

El estroncio presenta también porcentajes de extracción considerables, aunque no tan favorables como los observados para cesio. En este caso, el ácido cítrico ha demostrado ser claramente el electrolito óptimo para favorecer la extracción, llegando a obtenerse valores superiores al 70% de elemento extraído a partir del valor de

densidad de corriente indicado para el cesio. Sin embargo, el resto de disoluciones han mostrado una efectividad ciertamente inferior, con valores siempre por debajo del 50% de descontaminación.

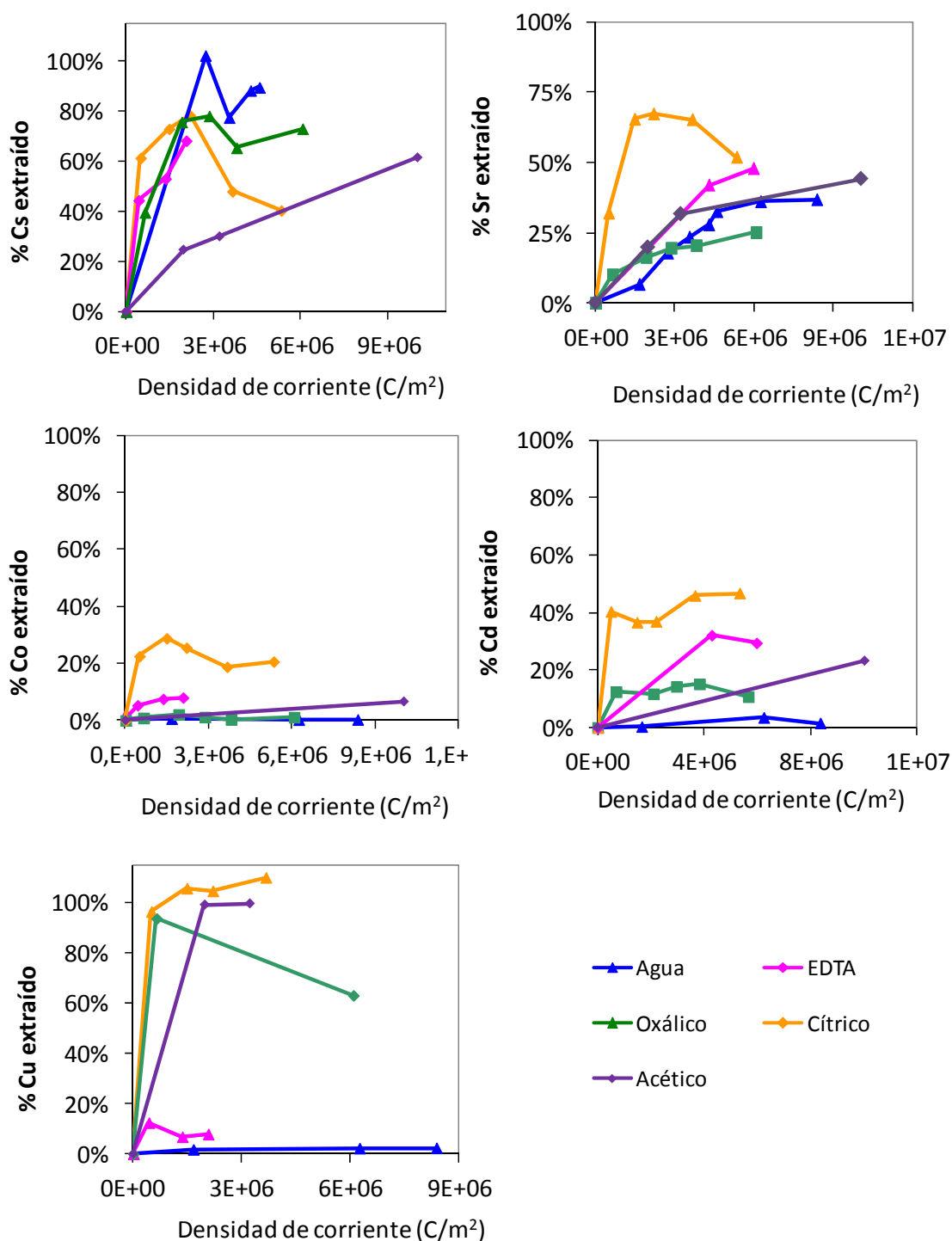


Figura 75. Porcentajes totales de extracción de metales observados en celda electrocinética para probetas de mortero contaminado con disoluciones potenciadoras.

El resto de metales considerados, en cambio, presenta grandes dificultades para ser extraídos de la matriz del mortero, con porcentajes de extracción notablemente pequeños. Para Cd y Co, el ácido cítrico ha mostrado ser la disolución más efectiva seguido del agente EDTA. Sin embargo, los mayores porcentajes obtenidos llegan apenas al 50% en el más favorable de los casos.

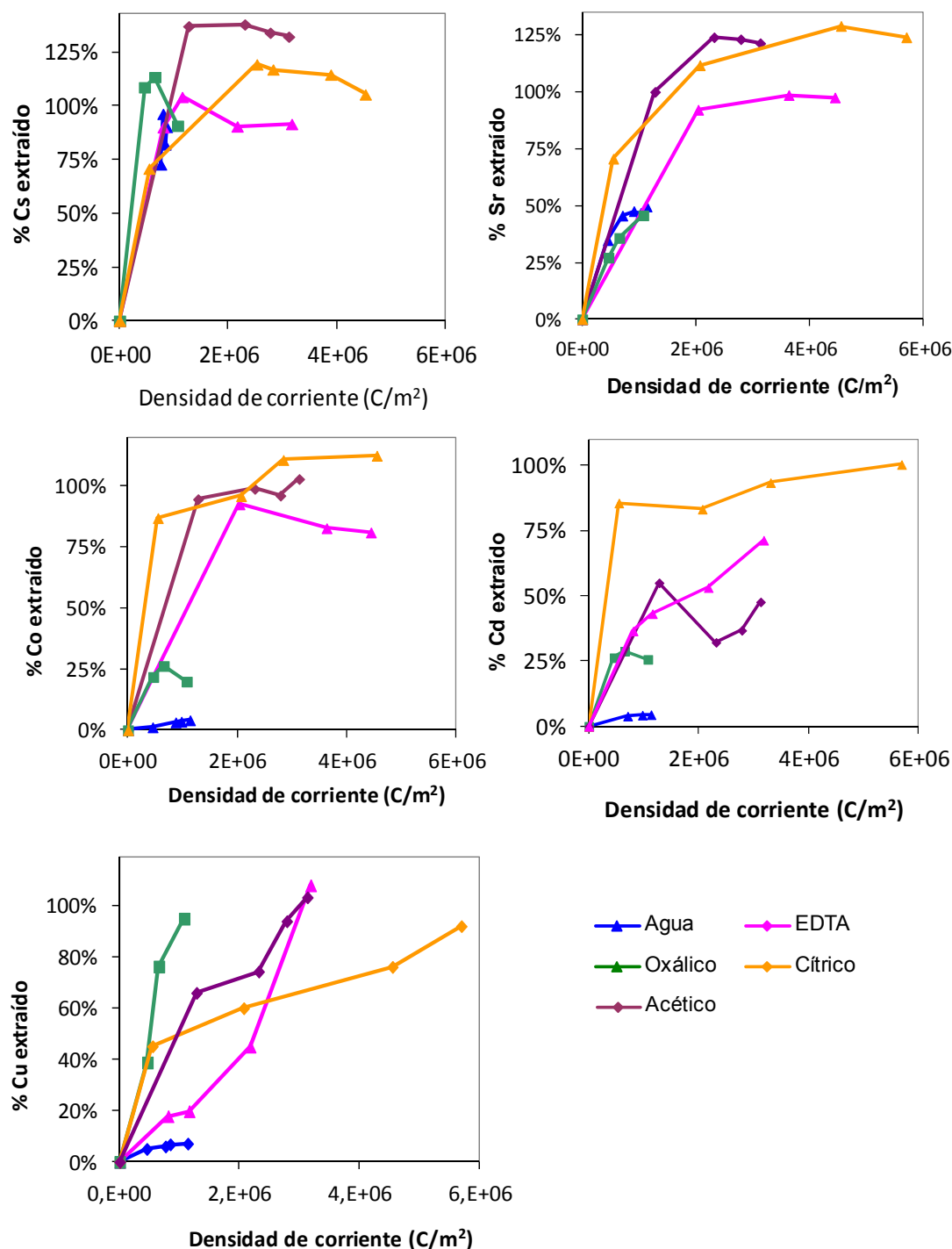


Figura 76. Porcentajes totales de extracción de metales observados en celda electrocinética para probetas de ladrillo contaminado con disoluciones potenciadoras.

En cualquier caso, se constata la necesidad de utilizar disoluciones potenciadoras del proceso de descontaminación de morteros, que unan su acción a la de los meros fenómenos electroquímicos, pues el uso de agua destilada únicamente ha mostrado ser eficaz y suficiente para extraer cesio, ya que los porcentajes obtenidos para el resto de metales son claramente insuficientes.

El ladrillo, en cambio, muestra una menor resistencia para la extracción de contaminantes, como se observa en la Figura 76. De nuevo cesio y estroncio son, por este orden, los elementos más fácilmente extraíbles. El cesio se extrae prácticamente en su totalidad con todos los electrolitos ensayados, incluyendo el agua. El estroncio, en cambio, necesita el uso de ácidos como el acético, cítrico o EDTA para ser retirado por completo. Agua y oxálico mostraron ser ineficientes en el proceso, pues con ellos sólo se consiguió un 50% de extracción.

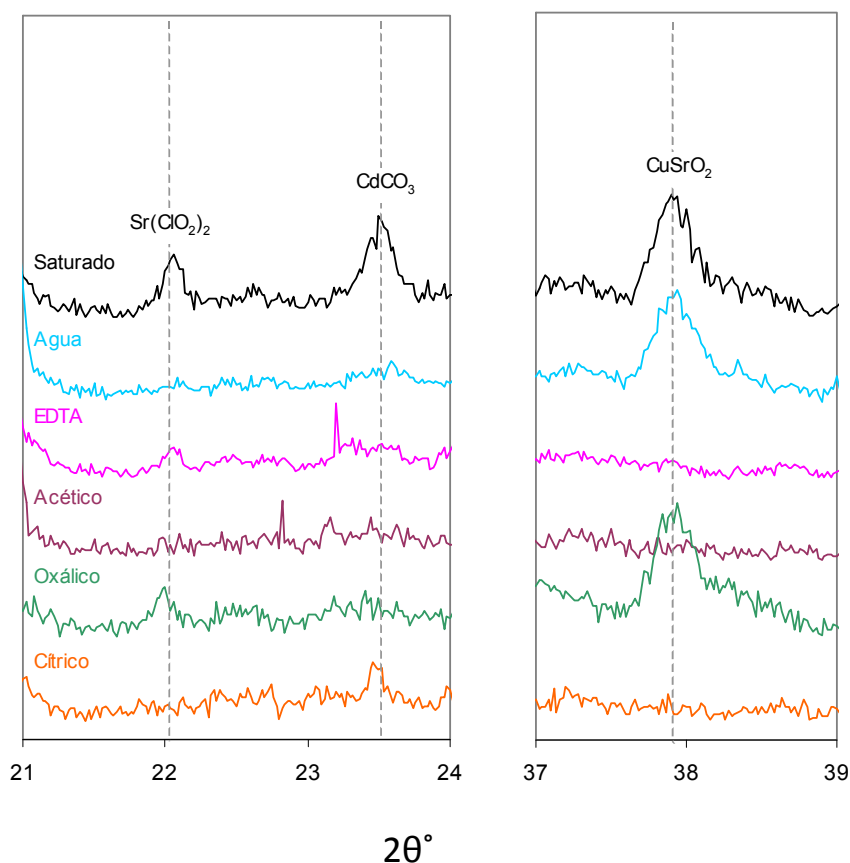


Figura 77. Eliminación de contaminantes en probetas de ladrillo saturadas en metales y tratadas en celda electroquímica con las disoluciones indicadas.

En cuanto a cobalto y cadmio, los ácidos cítrico, acético y EDTA son, de nuevo, los más indicados para la extracción. Los tres funcionan mucho mejor en la descontaminación

de estos elementos que el ácido oxálico, con el que apenas se llegó al 25% de extracción o el agua destilada, con el que apenas se llegó al 10%.

Algunas de estas observaciones tienen reflejo en la evolución de fases cristalinas de los materiales, como puede apreciarse en la Figura 77, donde se representan los difractogramas de probetas de ladrillo saturadas inicialmente en metales así como los correspondientes a probetas tratadas en celda electroquímica con las diferentes disoluciones estudiadas.

En efecto, puede observarse que los picos indicativos de los compuestos formados con los elementos contaminantes introducidos en el proceso de saturación reducen en general su intensidad con los diferentes tratamientos aplicados. Así se aprecia, por ejemplo, cómo los dos picos correspondientes a compuestos cristalinos de estroncio desaparecen casi por completo, salvo para los tratamientos con ácido oxálico y agua, para los que se han registrado menores eficacias de descontaminación.

Por último, en las Figura 78 y 79 se presenta, a modo ilustrativo, el aspecto de algunas probetas de mortero, por ser este material el que presentaba signos más evidentes del tratamiento, antes y después de los ensayos en celda electrocinética.

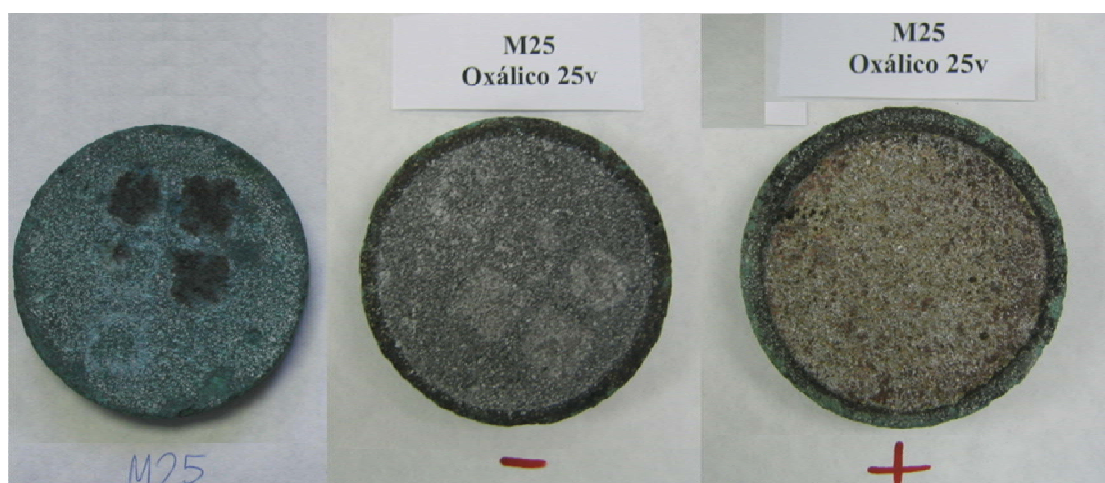


Figura 78. Detalle de tres probetas de mortero ensayadas en celda electrocinética. De izda. a dcha.: saturada en contaminantes, cara del catolito tras el ensayo con ácido oxálico, cara del anolito tras el ensayo.

En ambos casos, la primera probeta corresponde al mortero saturado en contaminantes en condiciones a vacío, tal como se describió en el Capítulo II. Las siguientes imágenes muestran, respectivamente, las caras catódica y anódica de la misma probeta, tras ser desmontada de la celda de ensayo. A su través ha circulado un

flujo de líquido (electroósmosis), de iones (migración) y partículas agregadas (electroforesis), lo que deja signos evidentes en su aspecto superficial.

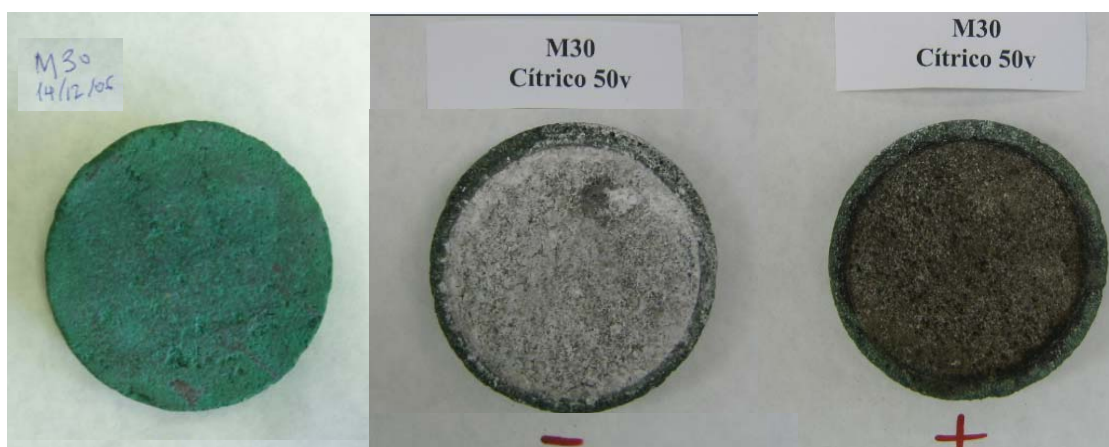


Figura 79. Detalle de tres probetas de mortero ensayadas en celda electrocinética. De izda. a dcha.: saturada en contaminantes, cara del catolito tras el ensayo con ácido cítrico, cara del anolito tras el ensayo.

Lo más destacado es, en ambos casos, la desaparición del color verde en ambas caras de las probetas, que sin embargo se mantiene en el borde exterior, en la zona en la que se aloja la junta tórica plástica destinada a sellar la celda, y en la que por tanto no ha habido contacto con la disolución ni con el propio método electrocinético.

IV.4.4.6.1 Especiación de contaminantes tras los ensayos en celda electrocinética

Para concluir este apartado se presentan a continuación los resultados correspondientes a la extracción secuencial de metales determinada en las probetas de mortero, granito y ladrillo, una vez tratadas, con agua y EDTA en celda electroquímica, en comparación con lo observado para probetas de material saturado en metales a vacío (Figura 80).

En general, los valores totales de metales encontrados en los materiales tratados en celda electroquímica con agua y EDTA concuerdan con los porcentajes totales de extracción descritos en la Figura 47. En efecto, de nuevo se observa cómo cesio y estroncio son, por este orden, los elementos que se extraen con mayor facilidad de los materiales. Sin embargo, para descontaminar cadmio o cobalto, no basta con utilizar agua destilada en la celda electroquímica, sino que es necesario potenciar el proceso con agentes extractante como el EDTA, con el que se obtienen mejores porcentajes de descontaminación para mortero y, especialmente, ladrillo. El proceso electroquímico

se ha mostrado, por el contrario, muy ineficiente para la descontaminación de cobre y plomo, tanto con agua como con EDTA.

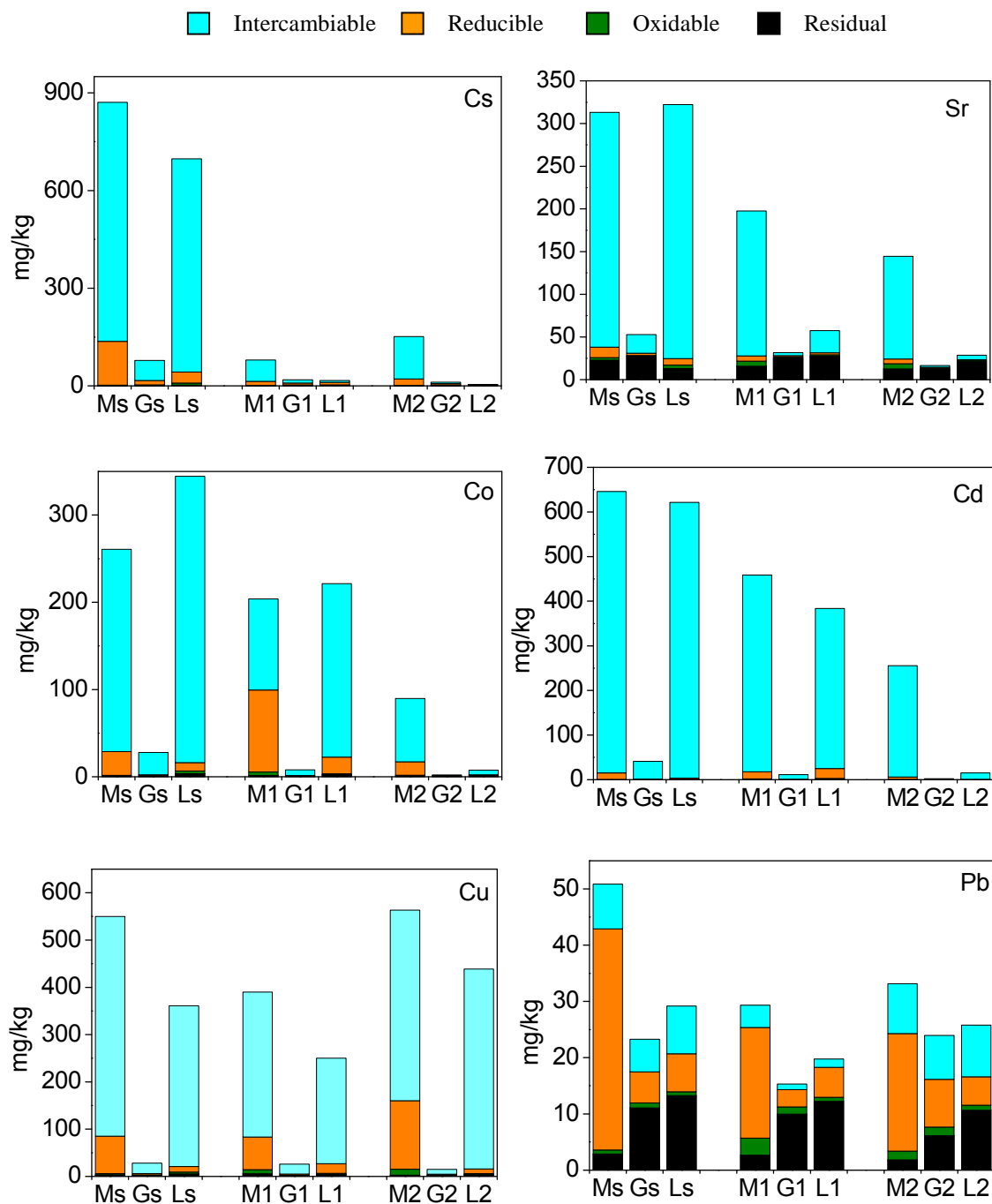


Figura 80. Extracción secuencial de metales en los tres materiales estudiados. (Ms, Gs y Ls: Mortero, granito y ladrillo saturados en metales según norma ASTM C 1202-97. 1: materiales tratados en celda electroquímica con agua destilada. 2: materiales tratados en celda electroquímica con EDTA 0,5M).

Con respecto a la especiación de metales, se observa cómo la mayor parte del contaminante extraído en el proceso electroquímico es el que se encuentra en forma intercambiable, es decir, la fracción más débilmente asociada al material contaminado

de partida. Sin embargo, la pequeña proporción de metal alojado en fases oxidadas (extraído en la etapa 2 del proceso de extracción secuencial) apenas se ve afectado por el proceso de descontaminación electroquímica, tanto en el caso de utilizar agua destilada como EDTA. Por último, tampoco se ve afectada, como era esperable, la fracción de metal en estado residual (etapa 4), hecho que puede observarse especialmente para plomo y estroncio.

IV.4.4.7 Determinación de la eficacia del proceso mediante perfiles de extracción de contaminantes por el método PIXE.

Por último, se presentan a continuación los resultados obtenidos mediante la técnica de PIXE, donde se observa la distribución espacial de los metales Cs, Sr, Co, Cd y Cu, así como del ion cloruro asociado, en secciones transversales de probetas de ladrillo y mortero, antes y después del proceso de descontaminación. En concreto, se presentan los resultados del proceso de saturación de metales, es decir, el estado inicial de contaminación, y aquellos correspondientes a la extracción en celda electrocinética mediante el uso de agua, EDTA, ácido cítrico y ácido oxálico, además del ensayo de lixiviación según norma ANSI.

En las Figura 81 y Figura 82 se muestra la distribución observada en las probetas de mortero y ladrillo, respectivamente. El patrón de distribución de los seis elementos estudiados es, en general, parecido en todas ellas, pues suelen disponerse principalmente en la periferia de las probetas, disminuyendo paulatinamente su concentración hacia el interior de las mismas.

Sin embargo, hay una diferencia notable en lo observado para ambos materiales que, en cierto modo, es reflejo de los resultados obtenidos en los ensayos de descontaminación. La eliminación de contaminantes con respecto al nivel inicial (saturado) es mucho más acusada para el ladrillo que para el mortero, hasta el punto de que en éste último los niveles de algunos contaminantes parecen aumentar tras la aplicación de los métodos de descontaminación. Si bien éste fenómeno parece indicar errores en la detección, fundamentalmente por el solapamiento de líneas de emisión de los contaminantes con las de elementos constituyentes del mortero, sí contribuye a la idea ya observada anteriormente de una mayor eficacia de los métodos aplicados para el ladrillo que para el mortero.

Como parámetro de control se muestran también las distribuciones de cloro observadas, en las que se aprecia un descenso generalizado y muy acusado en todos los casos, y especialmente en el ladrillo.

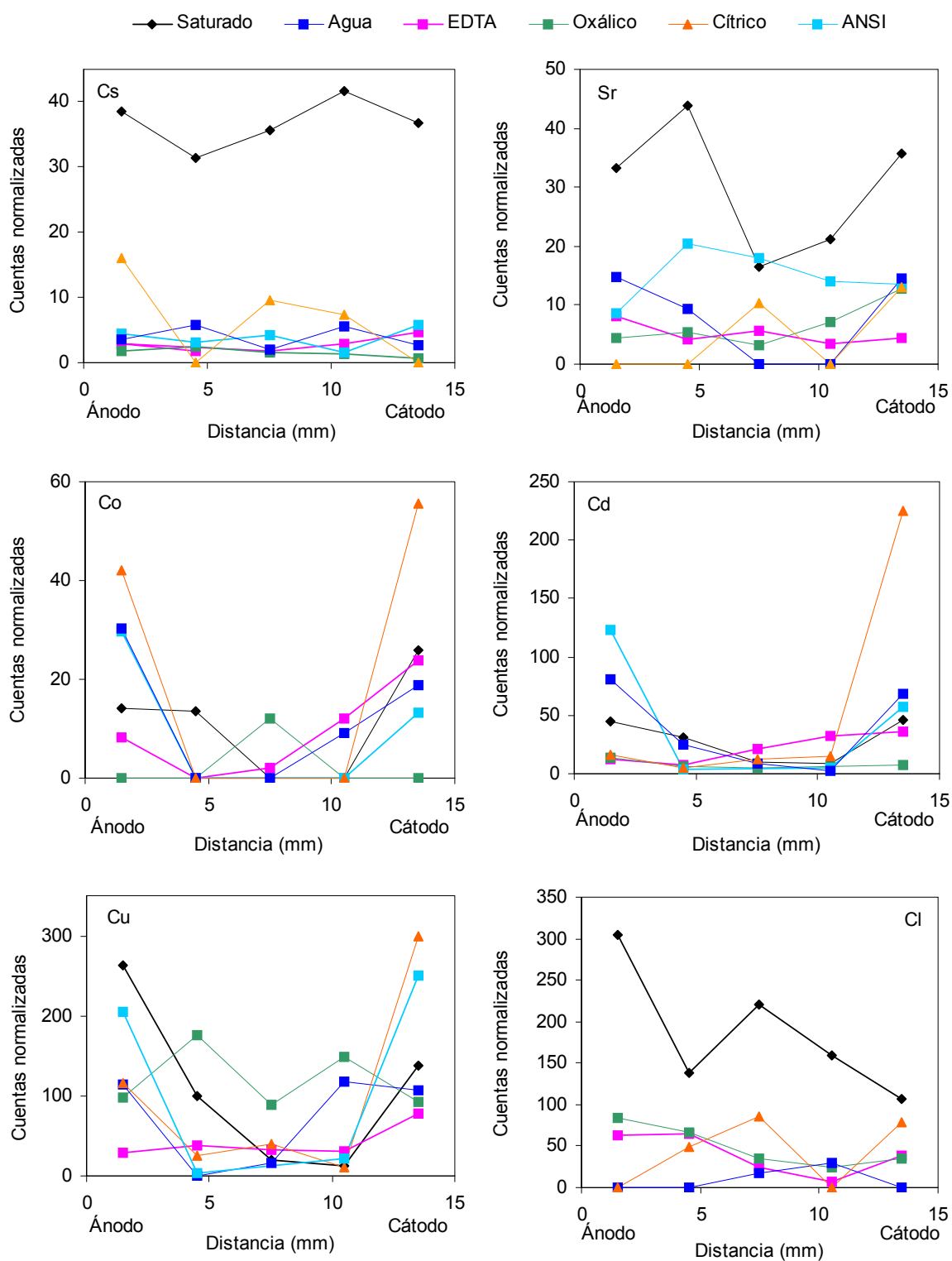


Figura 81. Perfiles de distribución de Cs, Sr, Co, Cd, Cu y Cl en probetas de **mortero** después de cada ensayo, mediante análisis PIXE.

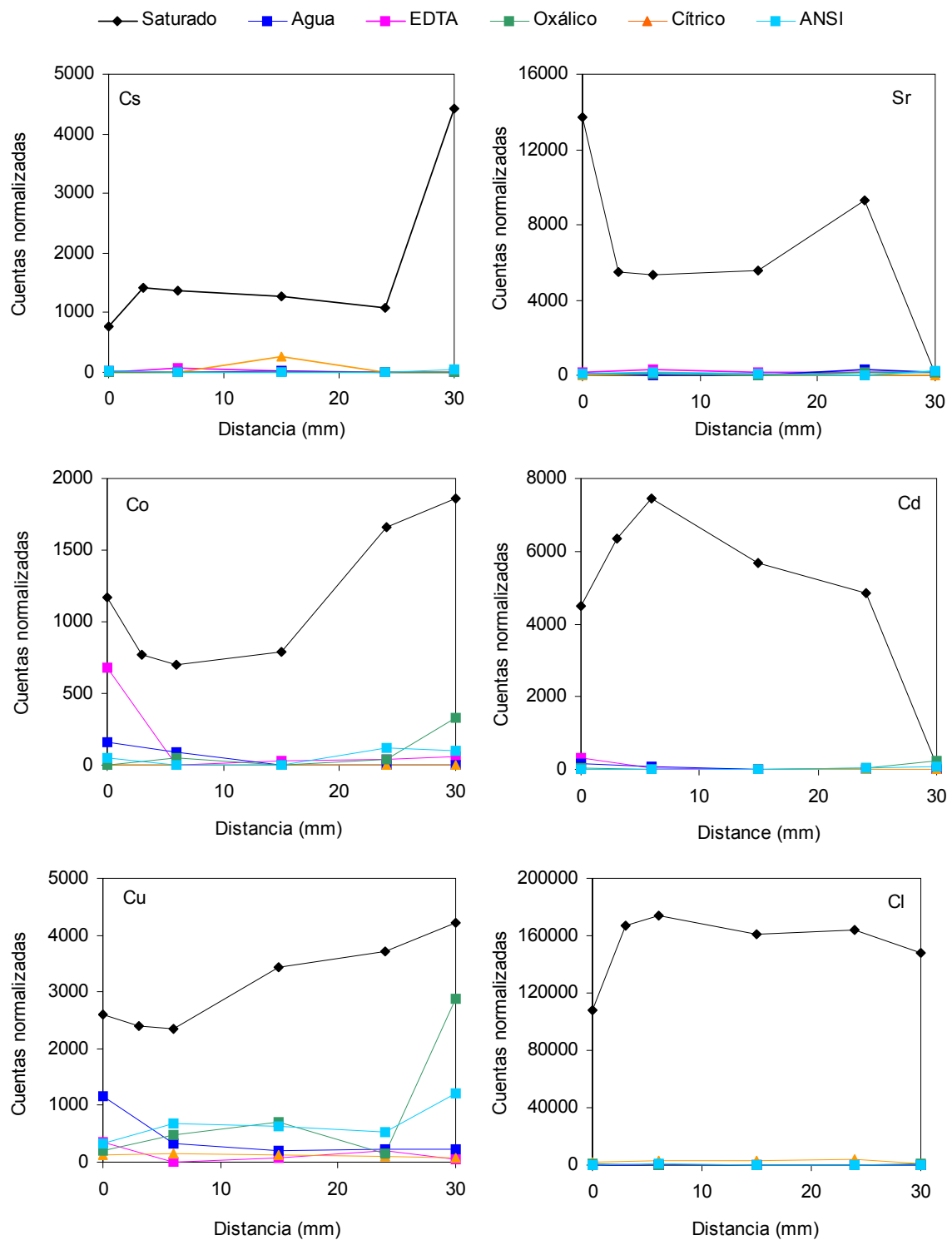


Figura 82. Perfiles de distribución de Cs, Sr, Co, Cd, Cu y Cl en probetas de **ladrillo** después de cada ensayo, mediante análisis PIXE.

Finalmente se muestra (Figura 83) el análisis PIXE realizado con una probeta de granito saturada en metales, que corrobora la disposición en forma de valle observada para los otros dos materiales.

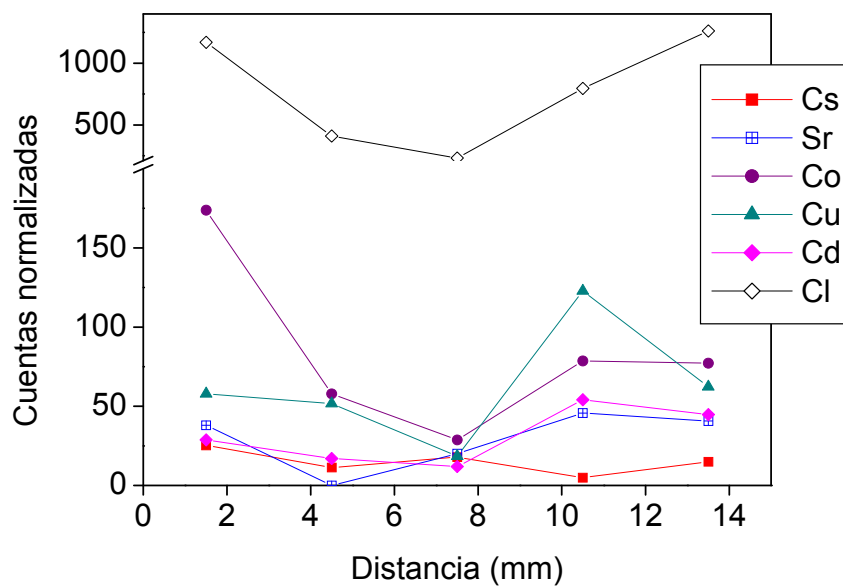


Figura 83. Análisis PIXE de Cs, Sr, Co, Cd, Cu y Cl en una probeta de granito recién sometida al proceso de saturación de metales a vacío según norma ASTM.

IV.4.4.8 Valoración del éxito de la descontaminación por la posibilidad de reciclado de los materiales según las especificaciones del *Building Materials Decree*.

Para evaluar la eficacia del proceso de descontaminación de los materiales de construcción estudiados en este trabajo, se ha calculado el grado de afección al medio ambiente que ocasionarían, en los términos que recoge el BMD, una vez puestos en obra en las diferentes condiciones que se han explicado con anterioridad.

En primer lugar, en la Figura 84 se muestran las gráficas que relacionan la cantidad de contaminante contenida en probetas de ladrillo y mortero, con los niveles de inmisión que tales concentraciones supondrían para el medio, en unidades de mg/m^2 , y referidos a un periodo de cien años.

Como se puede apreciar, salvo para el caso del cesio, que en ambos materiales es el que mayor niveles de inmisión presenta, todos los contaminantes presentan niveles superiores de inmisión para una misma concentración en el material de origen cuando éste es ladrillo. En efecto, el hecho de que los coeficientes de difusión de los contaminantes sean, en general, más elevados en el ladrillo que en el mortero hace que una misma concentración de metal en este material provoque unos superiores valores de inmisión, y por tanto problemas de toxicidad, al medio ambiente.

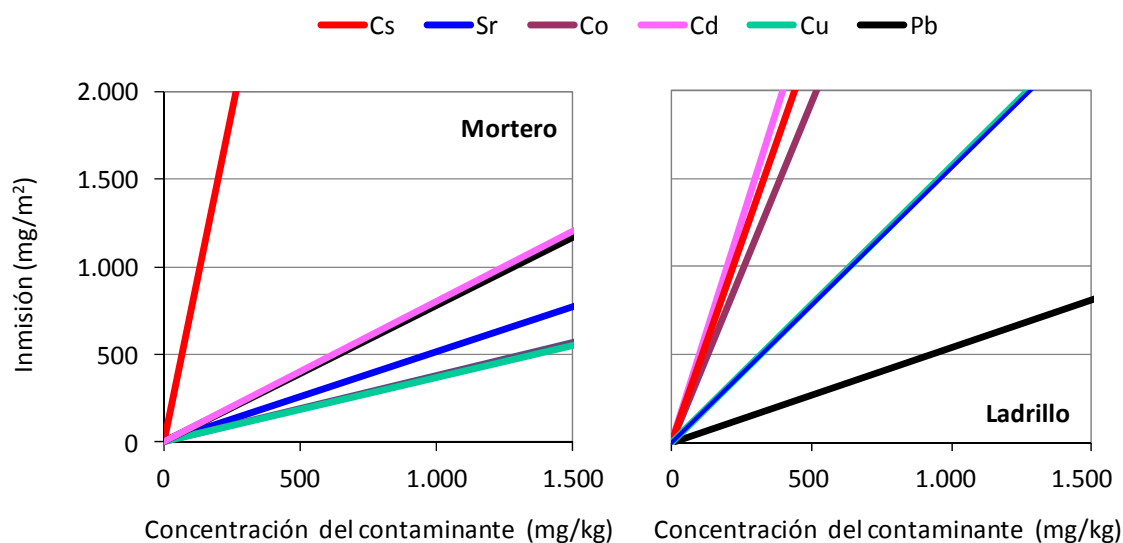


Figura 84. Concentraciones de metal contaminante en cada material y sus correspondientes valores de inmisión al medio.

Por último, como referencia para evaluar la eficiencia del procedimiento de descontaminación estudiado en este trabajo de Tesis, se han calculado los valores de inmisión de los materiales estudiados, tanto después de un proceso de saturación en elementos contaminantes como una vez finalizados los diferentes procesos de extracción en celda electrocinética. En la Figura 85 se presentan los valores correspondientes a las diferentes probetas de mortero y ladrillo estudiadas en este trabajo, para los distintos contaminantes, si bien no todos ellos están referidos en la norma.

En la figura se aprecia el efecto concreto que supondría para el medio, en términos de miligramos de inmisión de contaminante por metro cuadrado de suelo, la puesta en obra de las probetas saturadas en metales (en negro en la figura) y las mismas probetas una vez sometidas a la extracción electrocinética.

Queda patente la diferente idoneidad de los distintos tipos de tratamiento de descontaminación aplicados. Así, por ejemplo, en el caso del cobalto en probetas de ladrillo, dada la elevada porosidad del material y el alto coeficiente de difusión del elemento, presenta valores muy superiores al límite establecido por la norma. De hecho, un tratamiento electroquímico con agua o con ácido oxálico son claramente ineficaces, mientras que el uso del agente EDTA o, especialmente, ácido cítrico, sí serían adecuados para limpiar el ladrillo de acuerdo con la norma.

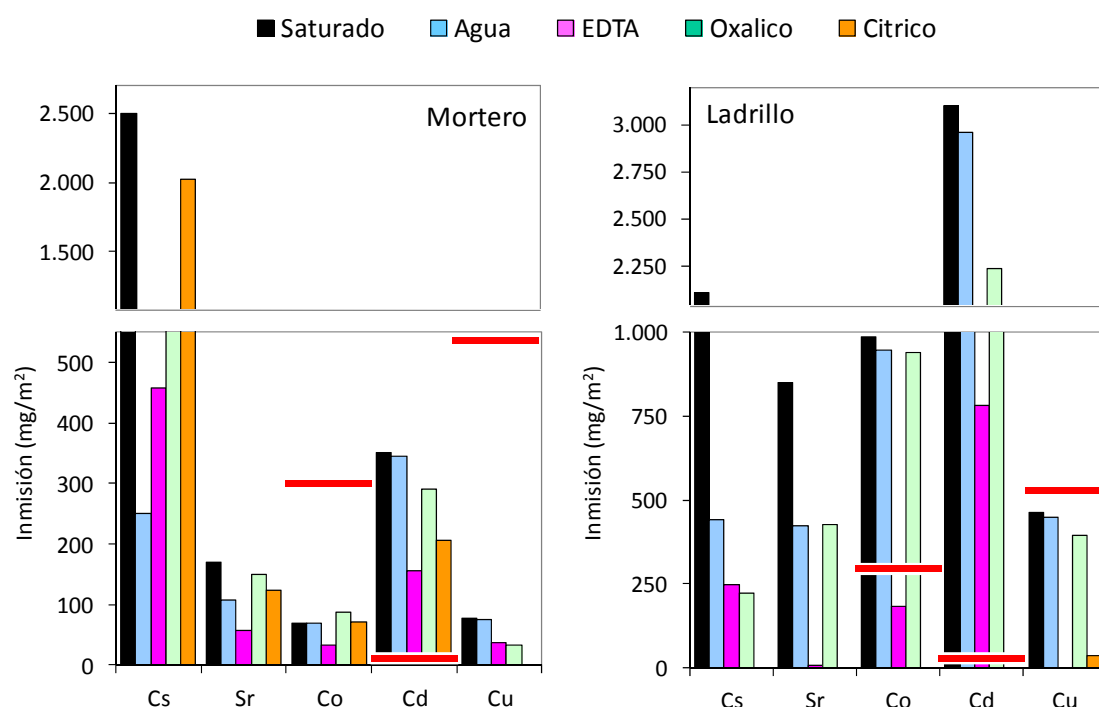


Figura 85. Niveles de inmisión de contaminantes en las probetas de mortero y ladrillo, tanto saturadas en metales como tras los ensayos de descontaminación en celda electrocinética con diferentes electrolitos. La línea roja señala el nivel máximo de inmisión para cada metal establecido en el BMD para un uso constructivo estándar.

Con respecto al cadmio, para el que el valor exigido es mucho más restrictivo, el ácido cítrico es el único agente adecuado para el tratamiento de descontaminación. Sin embargo, ningún tratamiento ha mostrado suficiente eficacia en el caso del mortero para este contaminante. Por último, para el cobre, pese a que el procedimiento de simulación de la contaminación ha mostrado ser insuficiente en ambos materiales, los tratamientos con EDTA y sobretodo cítrico, muestran unos niveles de descontaminación muy satisfactorios.

IV.4.5 EFECTO DE LOS DIFERENTES PARÁMETROS ESTUDIADOS EN LA EFICACIA GLOBAL DEL PROCESO DE DESCONTAMINACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Para estudiar la eficacia de los experimentos de descontaminación en función de los parámetros involucrados, se ha considerado de interés la identificación de variables clave en primera instancia:

V_1 : potencial ζ de la doble capa eléctrica de los poros del material (mV), referida al momento de flujo electroosmótico más intenso en celda electrocinética.

V₂: coeficiente de difusión, D (cm².s⁻¹).

V₃: pH de la solución del catolito de la celda de ensayo.

V₄: conductividad eléctrica del catolito, CE (mS.cm⁻¹).

V₅: carga eléctrica de la especie contaminante.

V₆: pH de abrasión del material.

V₇: densidad de carga que ha atravesado la probeta (C.m⁻²).

V₈: constantes de precipitación de los hidróxidos de las especies estudiadas, pK_s.

V₉: constantes de equilibrio de quelación (log β) para las diferentes soluciones y metales (Tabla 19).

Con los datos obtenidos en esta investigación se ha generado una matriz que incluye 40 casos (2 tipos de material, 4 electrolitos diferentes y 5 especies contaminantes), para los que se conocen las 9 variables señaladas.

Esta matriz se ha estudiado mediante varios métodos de ajuste matemático, tanto lineales como no lineales (regresión múltiple, crecimientos exponenciales, regresiones polinómicas, ecuaciones no lineales, etc.) con el propósito general de determinar el peso relativo de cada factor involucrado en el proceso global de descontaminación electrocinética empleado.

De los resultados obtenidos con los diferentes ajustes se pueden extraer interesantes deducciones:

- Por un lado, si se considera la carga eléctrica pasada a través de las probetas ensayadas (variable V₇), su inclusión en las correlaciones no mejora significativamente el ajuste obtenido. Sin embargo, es bien sabido que la densidad de carga circulante es un factor muy importante que debería influir notablemente en la eficacia final. La explicación surge del hecho de que los porcentajes de descontaminación presentados en la tabla son los máximos obtenidos para cada ensayo, generalmente cuando ha circulado ya una elevada densidad de carga por la probeta estudiada. En efecto, la dependencia con esta variable debe existir necesariamente en pasos previos del experimento, cuando la extracción aun no ha finalizado. Por lo tanto, para el análisis de estos resultados concretos, la carga eléctrica no se ha considerado una variable de importancia.

- La carga eléctrica de las especies contaminantes (V_5) no ha mostrado influencia significativa en ninguno de los ajustes efectuados. Esto se atribuye al hecho de que las especies pueden formar complejos con las diferentes soluciones potenciadoras empleadas, proceso en el que pueden ver alterada su carga. Así pues, esta variable también ha sido descartada para análisis posteriores.

Por lo tanto, si se eliminan V_5 y V_7 de la ecuación, restan siete variables para el estudio. De los diferentes ajustes realizados, la mejor correlación, que incluye las siete, puede explicar una varianza del 78,5% de los datos. Se trata de una regresión exponencial no lineal cuya expresión matemática es la siguiente:

Descont (%) =

$$100 \cdot (c + e^{(b_0 + b_1 \zeta + b_2 pH_c + b_3 CE + b_4 pH_{mat} + b_5 D + b_6 K_s + b_7 \beta_1 + b_8 \beta_2)}) \quad [39]$$

, donde las constantes b_0, b_1, \dots, b_8 son parámetros de ajuste, cuyos valores finales se muestran en la Tabla 24.

Tabla 24. Ecuación final de descontaminación en función de las variables estudiadas en el proceso, con las constantes para los parámetros en las siguientes unidades: ζ (mV); D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); C_c (mS cm^{-1}).

Descontaminación (%)			
$=100 [c + \exp(b_0 + b_1 \zeta + b_2 pH_{cat} + b_3 CE + b_4 pH_{mat} + b_5 D + b_6 K_s + b_7 \beta - \text{quel}^{-1} + b_8 \beta - \text{quel}^{-2})]$			
c	-596,5	b₄	$-5,528 \cdot 10^{-5}$
b₀	6,394	b₅	$6,337 \cdot 10^3$
b₁	$-1,252 \cdot 10^{-4}$	b₆	$-4,591 \cdot 10^{-5}$
b₂	$-2,029 \cdot 10^{-4}$	b₇	$5,760 \cdot 10^{-5}$
b₃	$-6,433 \cdot 10^{-5}$	b₈	$1,022 \cdot 10^{-4}$

Si los valores obtenidos con la ecuación [39] son negativos o superiores a 100, son considerados como 0 y 100 respectivamente. En la Figura 86 se muestra la comparación entre los valores observados en los ensayos de descontaminación y los obtenidos mediante la ecuación [39]. Puede observarse que el ajuste es muy aceptable, con un coeficiente de correlación de 0,91.

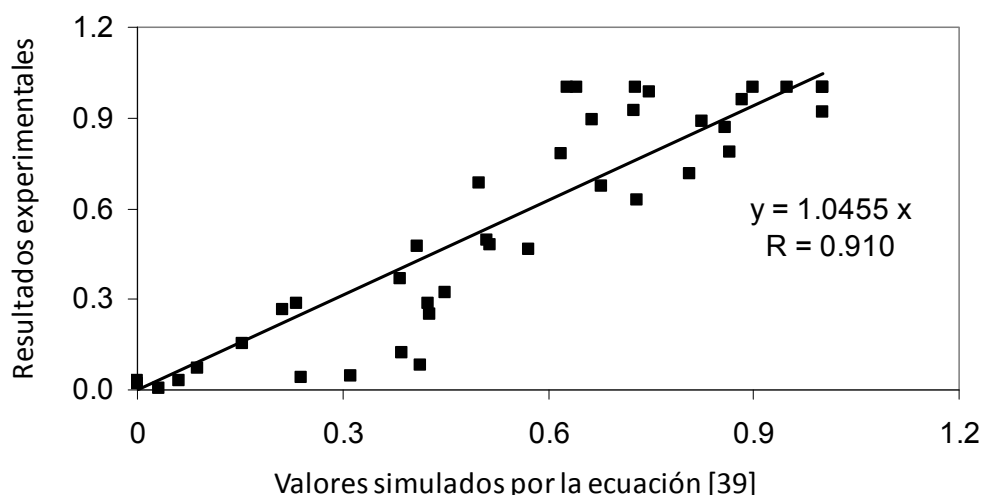


Figura 86. Comparación entre los resultados obtenidos en los ensayos de descontaminación electroquímica y los valores esperados según la ecuación [39], incluyendo todas las variables salvo la densidad de carga pasada y el pH del material.

Es necesario mencionar que no es la ecuación por sí misma, sino el peso con el que cada parámetro participa en el fenómeno de la descontaminación lo verdaderamente relevante. Esta obtención de los principales parámetros es el resultado de numerosos ajustes matemáticos con las diferentes variables participantes. Un resumen de los resultados obtenidos con las diferentes combinaciones de variables se muestra en la Tabla 25. En los casos 2 a 9, únicamente se ha eliminado una variable independiente, analizando el porcentaje de reducción observado en el coeficiente de correlación, R , eliminando la variable del modelo y considerando el resto.

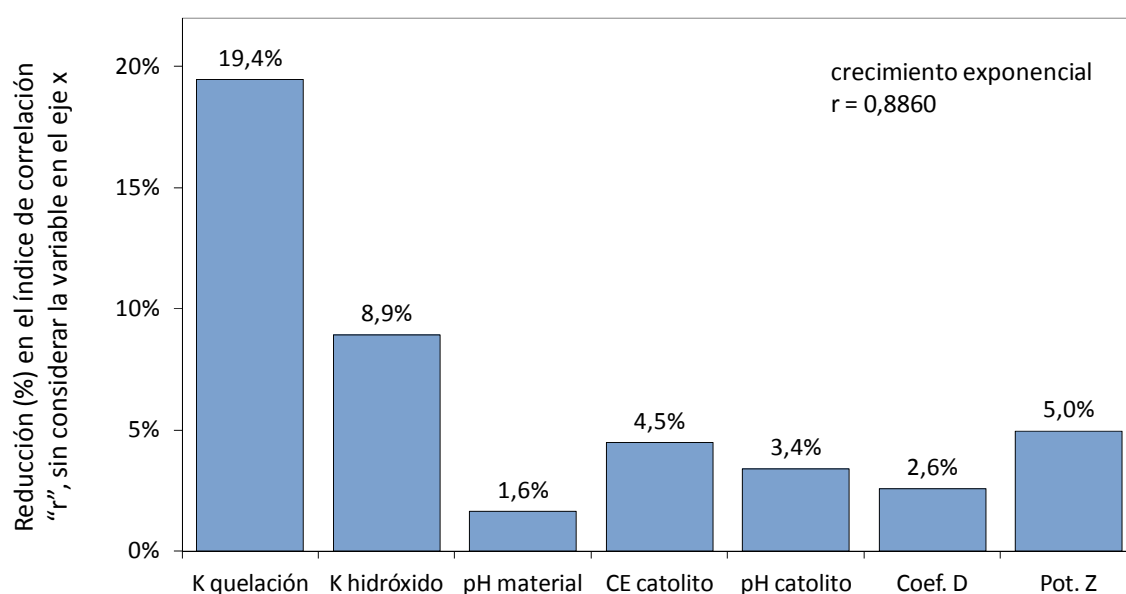


Figura 87. Porcentajes de reducción del coeficiente de correlación (r), al eliminar individualmente las diferentes variables de la ecuación [39] en relación al obtenido con todas ellas.

La representación de los resultados se presenta en la Figura 87, donde se observa que las variables que contribuyen en mayor medida al ajuste son las constantes de equilibrio de las reacciones de quelación. En efecto, el coeficiente R global se reduce un 19% cuando se eliminan estas variables de la correlación.

Por otra parte, si bien es necesario destacar que se trata de una aproximación cualitativa, puede observarse un orden de contribución, que sería, en orden decreciente, el siguiente:

**β -Quelación > K_s > potencial zeta > conductividad del catolito > pH del catolito
> coeficiente de difusión de la especie contaminante > pH del material.**

De los casos 10 al 18 de la tabla, puede extraerse la conclusión de que, si se consideran únicamente las variables de transporte (coeficiente D y potencial zeta), o las de interacción-adsorción (pK_s y β -quelación) por separado, los datos no pueden ajustarse. Si, en cambio, se consideran únicamente estas cuatro variables, se obtiene un ajuste bastante aceptable, que explica el 70,8% de la varianza de los datos.

Tabla 25. Resumen de los resultados de la regresión exponencial realizada, con la combinación de diferentes variables independientes. Variable dependiente: porcentaje de descontaminación.

Caso	ζ	D	pH_c	C_c	pH_{mat}	pK_s	β -quel	r	Varianza explicada (%)
1	X	X	X	X	X	X	X	0,8860	78,49
2	X	X	X	X	X	X		0,7137	50,94
3	X	X	X	X	X		X	0,8070	65,13
4	X	X	X	X		X	X	0,8716	75,98
5	X	X	X		X	X	X	0,8465	71,66
6	X	X		X	X	X	X	0,8560	73,28
7	X		X	X	X	X	X	0,8631	74,50
8		X	X	X	X	X	X	0,8421	70,90
9	X	X	X	X	X			0,7065	49,92
10			X	X	X	X	X	0,8420	70,90
11						X	X	0,5950	35,40
12	X	X						0,6920	47,98
13							X	0,2305	5,310
14						X		0,4478	20,06
15	X							0,5851	34,24
16		X						0,0000	0,000
17	X					X		0,6880	47,34
18	X	X				X	X	0,8414	70,80

A partir de la ecuación [39] se puede realizar un análisis de sensibilidad de la eficacia de la descontaminación en función de las diferentes variables, modificando una de ellas y manteniendo constante el resto para calcular el porcentaje de extracción esperado. Los resultados se muestran en la Figura 88 (a-d).

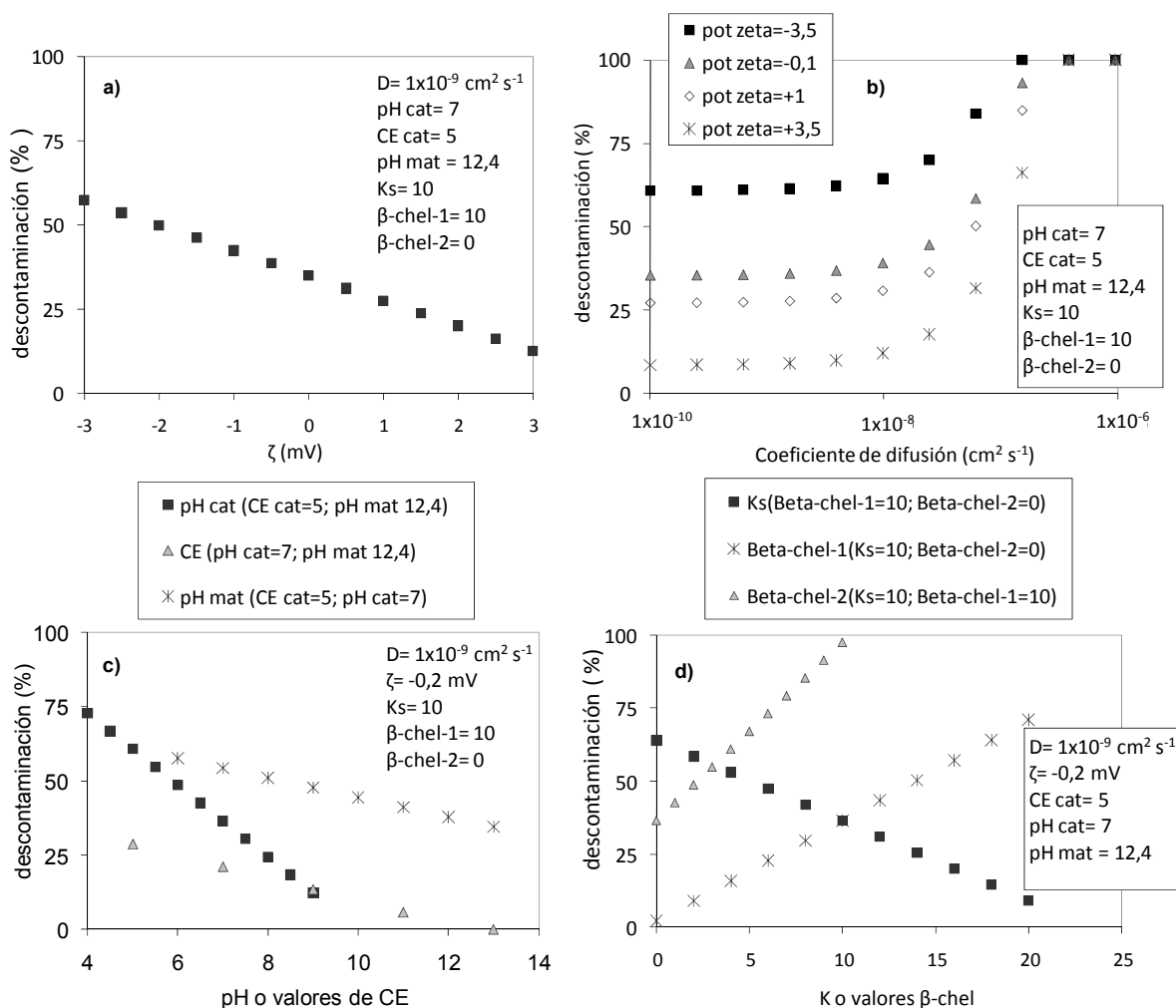


Figura 88. Análisis de sensibilidad de los porcentajes de descontaminación obtenidos con las diferentes variables, según la ecuación [39] (ver Tabla 24).

En la Figura 88 se observa que el potencial zeta afecta en gran medida al porcentaje de descontaminación: a medida que el potencial se hace más negativo, aumenta notablemente el porcentaje de extracción. Cabe destacar, por un lado, que los valores de ζ son los correspondientes a los ensayos de electroósmosis sobre material monolítico, pues los valores de potencial obtenidos en los ensayos de electroforesis con suspensiones de material pulverulento fueron muy diferentes (Castellote *et al.*, 2010). Si se mantiene constante el resto de parámetros, un cambio de potencial zeta

de -3 a +3 mV induce una fuerte disminución en el porcentaje de descontaminación de un 60% a un 10%.

En cuanto a los coeficientes de difusión de contaminantes a través de las probetas de material sólido, se observa que, a valores superiores a $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (valor superior a todos los coeficientes encontrados en esta investigación) la descontaminación obtenida es completa, ya que la electromigración se convierte en el fenómeno dominante. Sin embargo, cuando el valor del coeficiente de difusión de la especie contaminante es inferior a $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, los porcentajes de descontaminación obtenidos alcanzan un valor mínimo. Valores inferiores a ese límite no producen reducciones significativas en el porcentaje obtenido.

Con respecto al resto de variables, puede afirmarse, por un lado, que si se mantiene constante el resto de ellas, la eficiencia del proceso disminuye a medida que aumenta el valor de pH y la conductividad de la solución del catolito, como era esperado. En el caso del pH, aparte del efecto que produce el anión asociado al ácido, que atraviesa la probeta (Castellote *et al.*, 2010), cuanto más ácida es la solución, más solubilidad presenta el agente contaminante, que generalmente se trata de un catión pesado con fuerte tendencia a la precipitación. El mismo efecto se observa para el pH del propio material. Por otra parte, con respecto a la conductividad eléctrica, cuanto mayor es ésta, el número de transferencia de las especies de interés disminuye, por lo que también lo hace su transporte debido a la electromigración.

Por último, en los que refiere a las constantes de precipitación de los hidróxidos (pK_s) para las diferentes soluciones y especies contaminantes, cuanto más elevadas son éstas menor grado de movilidad, y por tanto menores porcentajes de extracción. Caso contrario es el de las constantes de equilibrio de quelación ($\log \beta$). En efecto, cuanto mayor afinidad presentan las especies de interés para formar quelatos con las soluciones empleadas, mayor facilidad de eliminación del medio y por tanto porcentajes de extracción superiores.

Capítulo V | Conclusiones

V CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio permiten establecer la viabilidad de aplicación de campos eléctricos para el tratamiento de materiales de construcción contaminados por metales pesados y elementos radiactivos. Más específicamente, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

a) Relativas al estudio de la dinámica de los contaminantes en la red de poros de las tres matrices estudiadas:

1. Sin aplicación de corriente externa, el pH es el principal factor que determina la proporción de metal que puede ser extraída del material en que se encuentra inmerso.
2. La distribución de los contaminantes depende del tipo de matriz. En el mortero difunden homogéneamente a través de la pasta del cemento, mientras que en el granito sólo se disponen en las microfracturas superficiales. Por último, en el ladrillo muestran un comportamiento intermedio, pues aunque se introducen preferentemente a través de la porosidad del material, también se difunden en su matriz silicatada.
3. En cuanto a los materiales, el mortero, en función del elevado valor de superficie específica y alcalinidad en la solución de sus poros, además de su elevada porosidad y reactividad con los metales estudiados, ha demostrado tener unas cualidades que le convertirían en un gran sumidero de contaminantes, ante un hipotético caso de contaminación por metales. En este sentido, principalmente, cadmio, cobre, plomo y cobalto han mostrado una gran estabilidad sobre este material. El granito, pese a su relativa capacidad de adsorción de metales en tamaño de polvo, actúa como un medio inerte en condiciones reales, función que puede atribuirse a su escasa porosidad, que no permite que los contaminantes penetren en su matriz. Además, éstos quedan en formas altamente móviles en su gran mayoría cuando entran en contacto

con este material. El ladrillo ha mostrado unas características intermedias entre los otros dos materiales. En efecto, su elevada porosidad provoca que pueda albergar gran cantidad de metales cuando entra en contacto con una disolución contaminada. Sin embargo, su escasa capacidad de adsorción y resistencia a la lixiviación pueden hacer que se comporte como fuente de contaminantes.

4. En cuanto a los contaminantes, estroncio y principalmente cesio han evidenciado una gran movilidad a lo largo de todos los ensayos, pues se lixivian con gran facilidad, de tal modo que se disuelven parcialmente incluso a pH alcalino. Además apenas sufren adsorción sobre los tres materiales estudiados. Sin embargo, el plomo ha mostrado una gran afinidad por los tres materiales, pues no se lixivia en absoluto y sufre una gran adsorción sobre ellos. Además, se ha constatado cierta tendencia a permanecer formando parte de compuestos oxidados, lo que invita a pensar en disoluciones de carácter ácido y reductor como extractantes idóneos en un proceso de descontaminación.

b) Relativas al potencial zeta (ζ) de los tres materiales estudiados:

1. La saturación de un material de construcción con los elementos contaminantes estudiados puede variar su potencial ζ , hasta el punto de cambiar su signo hacia valores positivos. Esta variación depende del tipo de contaminante empleado y del material elegido.
2. Aunque la técnica de electroforesis es muy útil para determinar el funcionamiento básico de los fenómenos estudiados, puede haber diferencias sustanciales entre los valores obtenidos mediante esta técnica y los observados mediante ensayos de electroósmosis con muestras monolíticas de materiales. Estas diferencias están estrechamente relacionadas con el efecto de la red de poros, el efecto dilución y la duración de los ensayos. Estos efectos pueden ser tan importantes que alteren tanto el signo como el valor absoluto del potencial ζ , dependiendo de la técnica empleada. Así, la solución potenciadora óptima encontrada para cada material puede no ser la misma en las dos técnicas estudiadas. Los agentes precipitadores, como el CO_3^{2-} , parecen ser muy efectivos en el caso de la electroforesis. Sin embargo, si la precipitación ocurre en los poros del material, el potencial ζ puede ser muy próximo a cero. El ácido cítrico es el electrolito más eficaz para aumentar hacia valores negativos el

valor absoluto del potencial ζ . En los ensayos de electroósmosis, los agentes quelantes, como EDTA, parecen ser más efectivos..

3. Con el empleo de la técnica electroforética, las condiciones que operan en las muestras en bloque deben ser fielmente reproducidas para obtener resultados comparables, pues son éstas las condiciones más próximas a la realidad del fenómeno que se quiere estudiar.

c) Relativas a la descontaminación de morteros y ladrillos afectados por metales pesados y/o radionucleidos mediante la aplicación de campos eléctricos:

1. El tratamiento de descontaminación de materiales de construcción puede verse mejorado en gran medida mediante el empleo de soluciones potenciadoras. El uso de una u otra dependerá del material a tratar y del contaminante que se quiera extraer. EDTA y ácido cítrico han mostrado gran capacidad de descontaminación, tanto para ladrillo como para mortero. Para este último material, la descontaminación conseguida es prácticamente total cuando se emplean estos dos agentes potenciadores.
2. Al aplicar un tratamiento electrocinético para la descontaminación, la eficiencia final del proceso resulta de la combinación de los diferentes fenómenos involucrados. Se ha identificado que, aparte de la densidad de carga pasada, los parámetros que en mayor medida contribuyen al ajuste general son las constantes de equilibrio de quelación. En concreto, se ha identificado el siguiente orden de contribución, en orden decreciente: constantes de equilibrio de quelación (β -quelación) > constantes de precipitación en forma de hidróxidos K_s > potencial zeta > conductividad eléctrica del catolito > pH del catolito > coeficiente de difusión de las especies contaminantes > pH del material.
3. Para describir un proceso de descontaminación electrocinética es necesario considerar variables de transporte (coeficiente de difusión y potencial zeta) así como de interacción química–adsorción (pK_s y β -quelación). Si se consideran únicamente las variables de transporte o las de interacción química–adsorción, no se obtiene una descripción matemática satisfactoria del proceso. Sin embargo y de forma simplificada, la consideración de estas cuatro variables permite explicar en más de un 70% la varianza de los datos.

Capítulo VI | Bibliografía

VI BIBLIOGRAFÍA

Acar, Y.B.; Gale, R.J.; Putnam, G.A.; Hamed, J. y Wong R.L. (1990). Electrochemical processing of soils: Theory of pH gradient development by diffusion, migration, and linear convection, *Journal of Environmental Science and Health - Part A: Environmental Science and Engineering* 25(6), 687-714.

Acar, Y.B. y Alshawabkeh, A.N. (1993). Principles of electrokinetic remediation, *Environmental Science and Technology* 27(13), 2638–2647.

Acar, Y. y Gale, R. (1986). Decontamination of soils using electro-osmosis. Proposal submitted to the Board of Regents of the State of Louisiana, Louisiana State Univ., Baton Rouge, La.

Acar, Y.; Gale, R., Putnam, G. y Hamed, J. (1989). Electrochemical processing of soils: its potential use in environmental geotechnology and significance of pH gradients. 2nd Int. Symp. on Envir. Geotech., Shanghai, China, Envo Publishing, Bethlehem, Pa., 1, 25–38.

Acar, Y. y Haider, L., 1990. Transport of Low - Concentration Contaminants in Saturated Earthen Barriers, *Journal of Geotechnical Engineering*, 116(7), 1031.

Aelion, C.M.; Davis, H.T.; McDermott, S.; Lawson, A.B. (2009). Soil metal concentrations and toxicity: Associations with distances to industrial facilities and implications for human health, *Science of The Total Environment* 407, 2216–2223.

Al-Duri B. (1995). A review in equilibrium in single and multicomponent liquid adsorption systems, *Reviews in Chemical Engineering*, Vol. 11, págs. 101–142.

Alshawabkeh, A.N. y Acar, Y.B. (1992). Removal of contaminants from soils by electrokinetics: a theoretical treatise, *Journal of Environmental Science and Health*, A27(7), 1835–1861.

Andersson, K.G. y Roed, J. (1999). A Nordic preparedness guide for early clean-up in radioactively contaminated residential areas, *Journal of Environmental Radioactivity* 46 (2), 207–223.

Andrade, C. y Alonso, C. (1999). Procedimiento para descontaminación iónica del hormigón en instalaciones nucleares; Patente española de invención nº: 9802541, titular: ENRESA.

Andrade, C. (1993). Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements, *Cement and Concrete Research*, 23, 724–742.

Andrade, C. y Alonso, C. (2001). EEC Patent 2156613 A1 20010616.

Andrade, C.; Castellote, M.; Sarría, J. y Alonso, C. (1999). Evolution of pore solution chemistry, electroosmosis and rebar corrosion rate induced by realkalisation, *Materials and Structures*, 32, 427–436.

Apatoczky, J. (1992). The Chemical Enhancement of Electrokinetic Soil Decontamination, Master of Science Thesis, Department of Civil Engineering, Lehigh University. Bethlehem, Pennsylvania.

ASTM C1202-97 Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428–2959 USA.

Atkinson, A. y Nickerson, A.K. (1984). The diffusion of ions through water-saturated cement, *Journal of Materials Science* 19, 3068–307.

Bacon, J.R. y Davidson, C.M. (2007). Is there a future for sequential chemical extraction?, *Analyst* 133, 25–46.

Bakiewicz, J.L. y Reymer, A.P. (1990). Separation of contaminated concrete. Commission of the European Communities, Report EUR (191) (EUR 12562), Luxemburgo.

Banfill, P. F. (1994). Features of the mechanism of realkalisation and desalination treatments for reinforced concrete, *Proceedings of the International Conference on "Corrosion and Protection of Steel in Concrete"*, (pp. 24–28). Sheffield.

Bard, A.J. y Faulkner, L.R. (1980). Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. Jon Wiley & Sons, Inc.

Barona, A.; Aranguiz, I. y Elias, A. (2001). Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures, *Environmental Pollution*, 113, 75–85.

- Bassi, R.; Prasher, S. y Simpson, B. (2000).** Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid, *Environmental Progress*, 19, 275–282.
- Bockris, J.O.M. y Reddy, A.K.N. (1974).** Modern Electrochemistry. Plenum Press Ed. New York.
- Bostick, W.D.; Bush, S.A.; Marsh, G.C.; Henderson, H.M.; Box, W.D. y Morgan, I.L. (1993).** Electroosmotic decontamination of Concrete. ORNL, Tennessee, Report under DOE contract DE-AC05e84OR21400.
- Bruell, C.J., Segall, B.A. y Walsh, M.T. (1992).** Electroosmotic removal of gasoline hydrocarbons and TCE from clay, *Journal of Environmental Engineering*, 118.
- Brunauer, S.; Emmet, P.H. y Teller, E. (1938).** Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2), 309–319.
- Building Materials Decree (1999).** Text and explanatory notes. Commisioned by the Soil Directorate, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment. Sdu Uitgevers The Hague.
- Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S. y Hernández, J. (1992).** Química analítica cualitativa. Madrid: Editorial Paraninfo.
- Butler, J.A. y Ockrent, C. (1930).** Studies in electrocapillarity III, *The Journal of Physical Chemistry* 34, 2841.
- Casagrande, L. (1947).** The application of electro –osmosis to practical problems in foundations and earthwork, *Technical Paper 30, Building Research*, London, England.
- Castellote, M. (1997).** Aplicación de campos eléctricos para la caracterización de hormigones en relación al transporte de iones cloruro. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza.
- Castellote, M., Botija, S. y Andrade, C. (2010).** Assessment of electrophoresis and electroosmosis in construction materials: effect of enhancing electrolytes and heavymetals contamination, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1995–1208.
- Castellote, M., Llorente, I. y Andrade, C. (2006).** Influence of the composition of the binder and the carbonation on the zeta potential values of hardened cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, 36, 1915–1921.

Castellote, C.; Llorente, I. y Andrade, C. (2003). Influence of the external solution in the electroosmotic flux induced by realkalisation, *Materiales de Construcción*, Vol 53, nº 271-272, 2003, pp 101–111.

Castellote, M.; Andrade, C. y Alonso C. (2002). Nondestructive Decontamination of Mortar and Concrete by Electro-Kinetic Methods: Application to the Extraction of Radioactive Heavy Metals, *Environmental Science and Technology*, 36, 2256–2261.

Castellote, M.; Andrade, C. y Alonso, C. (1999). Characterisation of transport of caesium, strontium, cobalt and iron ions through concrete by steady-state migration and natural diffusion tests, *Advances in Cement Research*, 1999, 11, nº 4, 161–168.

Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) (2015). Catálogo de Residuos utilizables en la construcción.

Chaiyaraksa, C. y Sriwiriyanuphap, N. (2004). Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ and Na_2EDTA , *Chemosphere*, 56, 1129–1135.

Chatterji, S. y Kawamura, M. (1992). Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste, *Cement and Concrete Research*, 22, 5, pp. 774–782.

Coleman, N.; Lee, W. y Slipper, I. (2005). Interactions of aqueous Cu^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} ions with crushed concrete fines, *Journal of Hazardous Materials*, B121, 203–213.

Collins, E.D., Box, W.D., Godbee, H.W, Scott, y T.C. (1989). Analysis of data from leaching concrete samples taken from the Three Mile Island unit 2 reactor building basement, *Nuclear Technology*, 87, 786–796.

Conde P.; Martín Rubí J.A.; García R. y Jiménez Ballesta R. (2009). Determination of the neutralization capacity of soils using abrasion pHs, base cations concentrations and mineralogy in Castilla La Mancha (Spain), *Fresenius Environmental Bulletin* 18 (3), 280–293.

Connor, J. (1990). Chemical fixation and solidification of hazardous wastes. Van Nostrand–Reinhold, New York.

Davies, J. y Rideal, E. (1963). Interfacial Phenomena, Academic Press, New York, pp. 140–144.

Del Rio, M.; Izquierdo, P.; Salto, I. y Cruz, J.S. (2010). La regulación jurídica de los residuos de construcción demolición (RCD) en España. El caso de la Comunidad de Madrid, *Informes de la Construcción*, Vol. 62 nº 517, pp. 81–86.

DePaoli, D.W.; Harris, M.T.; Morgan, I.L. y Ally, M.R. (1997). Investigation of electrokinetic decontamination of concrete, *Separation Science and Technology*, 32, 387–404.

Department of Environment (1995). Use of waste and recycled materials as aggregates: standards and specifications, HMSO, Londres.

Devgun, J.S.; Land, R.R. y Doane, R.W. (1990). Demonstration experience with an abrasive blasting technique for decontaminating concrete pads. Waste Management'90 (Tucson, Arizona) vol 2, 2018–2025.

Debye, P. y Hückel, E. (1923). The theory of electrolytes I: Lowering of freezing point and related phenomena, *Physikalische Zeitschrift* 24, 185–206.

Douay, F.; Roussel, H.; Fourier, H.; Heyman, C. y Chateau G. (2007). Investigation of heavy metal concentrations on urban soils, dust and vegetables nearby a former smelter site in Mortagne du Nord, Northern France, *Journal of Soils and Sediments* 7, 143–6.

Environment Agency (2000). Construction and Demolition waste survey, Research and Development Technical Summary, PS368.

Eykholt, G. (1992). Driving and complicating features of the electrokinetic treatment of contaminated soils. Ph. D. Dissertation, Department of Civil Engineering, University of Texas.

Eykholt, G. y Daniel, D. (1994). Impact of system chemistry on electroosmosis in contaminated soil, *Journal of Geotechnical Engineering*, 120, nº 5, 797–815.

Fedotov, P.S. y Miró, M. (2007). Fractionation and mobility of trace elements in soils and sediments. En: Huang PM, Gadd GM, Violante A (eds.). Biophysico-chemical processes of heavy metal and metalloids in soil environments, chapter 12. Wiley, New York, 67–520.

Feijoo, J.; Ottosen, L.M. y Pozo-Antonio, J.S. (2015). Influence of the properties of granite and sandstone in the desalination process by electrokinetic technique, *Electrochimica Acta* 181, 280–287.

Fernández L. (2009). Importancia del curado en la calidad del hormigón de recubrimiento, Parte I: Análisis teórico de los efectos del secado prematuro, *Cemento y Hormigón*, 928, 38–47.

Francis, A. (1992). Biodegradation of metal citrate complexes and interactions for toxic metal mobility, *Nature*, 356, 140–142.

Frison, F., Lorente, S. y Auzuech, C. (2005). Nuclear decontamination of cementitious material by electrokinetics: an experimental study, *Cement and Concrete Research*, 35, 2018–2025.

Gaspar, D. y Arredondo, F. (1951). Arcillas y ladrillos. Editorial Instituto Técnico de la Construcción y del Cemento. Madrid.

Giannis, A y Gidakos, E. (2005). Washing enhanced electrokinetic remediation for removal of cadmium from real contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, B70, 165–175.

Gidakos, E. y Giannis, A. (2006). Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal of cadmium and zinc by chelating agents, *Water Air and Soil Pollution*, 172, 295–312.

Glasser, F. (1994). Environmental uses of cement in waste conditioning, en: Grutzeck, M (Ed.), *Advances in Cement and Concrete*, ASCE, New Hampshire, 499–507.

Gray, D. y Schlocker, J. (1969). Electrochemical alterations of clay solids, *Clays and Clay Minerals*, 5, 309–322.

Gray, D.H. y Mitchell, J.K. (1967). Fundamental aspects of electro-osmosis in soil, *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division*, 6, 209–236.

Grime, Q.W. (1996). The "Q-factor" method: quantitative microPIXE analysis using RBS normalization, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 109/110, 170–174.

Guerra, I.; Vivar, I.; Llamas, B. y Juan, A. (2009). Eco-efficient concretes: The effects of using recycled ceramic material from sanitary installations on the mechanical properties of concrete, *Waste Management*, 29 (2), 643–646.

Hamed, J. (1990). Ph.D. Dissertation, Louisiana State University, Baton Rouge, LA.

Hamed, J.; Acar, Y.B. y Gale, R.J. (1991). Pb(II) removal from kaolinite using electrokinetics, *Journal of Geotechnical Engineering*, 112, 241–271.

Hamilton, M.A.; Rogers, R.D.; Nelson, L.O.; Holmes, R.G. y Milner, T.N. (1998). Biodecontamination: cost-benefit analysis of novel approach for decontamination of

massive concrete structures. ImechE Conference Transactions. Nuclear Decommissioning '98), 123–130.

Hamnet, R. (1980). A study of the processes involved in the electro –reclamation of contaminated soils, thesis presented to the University of Manchester, at Manchester, England.

Haque, M.N. y Kayyali O.A. (1995). Free and water soluble chloride in concrete, *Cement and Concrete Research*, 25, 531–542.

Hedges, E. (1931). Colloids. Edward Arnold & Co., London.

Hendricks , I. y Raad, J. (1997). Report: Principles and background of the Building Materials Decree in The Netherlands, *Materials and Structures*, 30, 3–10.

Hendrickson, L. y Corey, R. (1981). Effect of equilibrium metal concentration on apparent selectivity coefficients of soil complexes, *Soil Science*, 131, 163–171.

Hong, P.; Li, S.; Banerji, T. y Regmi, T. (1999). Extraction, recovery and biostability of EDTA for remediation of trace metal-contamination soil, *Journal of Soil Contamination*, 8, 81–103.

Hunter, J. (1981). Zeta potential in colloidal science: principles and applications. Academic Press, New York.

Hunter, J. (1984). Double layers in colloidal systems, en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry Vol. 1: The Double Layer* (Bockris, Conway and Yeager, eds.), Plenum Press, New York and London, Chapter 9.

Jiménez, J.A. (2007). Caracterización de materiales por difracción de rayos X. Curso de difracción de rayos X. Madrid.

Jostens, L.; Prausnitz, J.M.; Fritz, W.; Schlunder, U. y Myers, A.L. (1978). Thermodynamics of multisolute adsorption from dilute aqueous solutions, *Chemical Engineering Science*, 33, 1097–1106.

Kabata-Pendias, A. y Pendias, H. (1984). Trace elements in soils and plants. 315 pp. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Khan, L.; Pamukcu, S. y Fang, H. (1993). A modified theory for electroosmosis in soil, *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, New York.

Kim, G.N.; Choi, W.K. y Lee, K.W. (2010). Decontamination of radioactive concrete using electrokinetic technology, *Journal of Applied Electrochemistry* 40, 1209–1216.

Kortum, G. y Bockris, J. (1951). Textbook of Electrochemistry, Vols. I & II, Elsevier Publishing Co., New York and Amsterdam.

Krause, T.R. y Helt, J.E. (1993). Applications of microwave radiation in environmental remediation technologies, *American Ceramic Society* 36, 53–59.

Lageman, R. y Godschalk, M. (2007). Electro-bioreclamation. A combination of in situ reclamation techniques proves successful at a site in Zeist, The Netherlands, *Electrochimica Acta* 52, 3449–3453.

Lauritzen, E.K. (2004). Recycling concrete-an overview of development and challenges, en Proceedings of the Conference on the Use of Recycled Materials in Building and Structures, RILEM, Barcelona, España. Abstract number 193.

Lehmann, R. y Harter R. (1984). Assessment of copper-soil bond strength by desorption kinetics. *Soil Science Society of America Journal* 48, 769–772.

Li, R. y Li, L. (2000). Enhancement of electrokinetic extraction from lead-spiked soils. *Journal of Environmental Engineering* 126(9), 849–857.

Li, R. y Neretnieks, I. 1998. Electroremediation: removal of heavy metals from soils by using cation-selective membrane, *Environmental Science and Technology* 32, 394–397.

Li, R.; Yu, J. y Neretnieks, I., 1997. Removal of Pb(II), Cd(II) y Cr(III) from sand by electromigration, *Journal of Hazardous Materials* 55, 295–304.

Lin C.F.; Wu, C.H. y Liu, Y.C. (2007). Long-term leaching test of incinerator bottom ash: evaluation of Cu partition, *Waste Management* 27, 954–960.

Lingren, E.R., Mattson, E.D. y Kozak, M.W. (1992). Electrokinetic remediation of unsaturated soils (extended abstract) I&EC Special Symposium, ACS, Atlanta, Georgia, pp. 539–541.

Lindsay, W. (1979). Chemical equilibria in soils. John Wiley and Sons. New York.

Londiche, H. y Lancelot, F. (1984). Les phénomènes électrocinétiques et leurs applications aux écoulements dans les milieux poreux. *Annales des Mines*, Mai–Juin, pp. 103–108.

Longuet, P. Burglen, L. y Zelwer, A. (1973). La phase liquide du ciment hydraté, *Revue des Matériaux de Construction et des Travaux Publics* 676, 35–41.

López, V.; Llamas, B.; Juan, A.; Morán, J.M. y Guerra, I. (2007). Eco-efficient concretes: Impact of the use of white ceramic powder on the mechanical properties of concrete, *Biosystems Engineering* 96 (4), 559–564.

Lyklema, J. y Overbeek, J. (1961). On the interpretation of electrokinetic potentials, *Journal of Colloid Science* 16, 501–512.

Masterton, W. y Slowinski, E. (1977). Chemical Principles. 4th Ed., W. B. Saunders Co., Philadelphia, Pa.

Mattson, E.D. y Lindgren, E.R. (1994). Electrokinetics: and innovative technology for in situ remediation of metals, en Proceedings, National Groundwater Association, Outdoor Acnon Conference, Minneapolis, MN.

McKie, R. (2009). Sellafield: the most hazardous place in Europe. <http://www.theguardian.com/environment/2009/apr/19/sellafield-nuclear-plant-cumbria-hazards>.

Meinhold, U.; Mellmann, G. y Maultzsch, M. (2001). Performance of high-grade concrete with full substitution of aggregates by recycled concrete, en Proceedings of the Third CANMET/ACI Conference on Sustainable Development of Cement and Concrete, San Francisco, USA, S 202–6, pág. 85–95.

Merchant, M.J.; Mistry, P.; Browton, M.; Clough, A.S.; Gauntlett, F.E.; Jeynesb, C.; Kirkby, K.J. y Grime, G.W. (2005). Characterisation of the University of Surrey Ion Beam Centre in-air scanning microbeam, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 231, 26–31.

Mitchell, J.K. (1991). Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. *Geotechnique* 41 (3), 299–340.

Mohamed, A.M. (2002). Development of a novel electro–dialysis based technique for lead removal from silty clay polluted soil, *Journal of Hazardous Materials B* 90, 297–310.

Moreno, F. (1981). El ladrillo en la construcción. España: Ediciones CEAC.

Moreno, R.; Moya, J. y Requena, J. (1987). Electroquímica de suspensiones cerámicas, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 26, 6, 355–365.

Morillon, C. y Pilot, G. (1989). Decontamination of concrete by surface melting with a novel plasma-jet burner. Feasibility study. Comm. Eur. Communities, [Rep.] EUR (1989) (EUR 12489), 55 pp.

Muralidhara, H.S., Jirjis, B.F., Stulen, F.B., Wickramanayake, G.B. y Hinchee, R.E. (1990). Development of Electro-Acoustic Soil Decontamination (ESD) for In-Situ Applications, U.S. EPA Report Nº EPA/600/14, RREL, Cincinnati, Ohio.

Nachbaur, L.; Nkinamubanzi, P.; Nonat A. y Mutin, J. (1998). Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration, *Journal of colloid and Interface Science*, 202, 261-268.

Nagaraj, T.S.; Sundara, K.T. y Shashiprakash, S.G. (1989). Soil-concrete analogy, principles and potentials, *Cement and Concrete Research* 19, pp. 534–546.

Nägele, E. (1987). The zeta-potential of cement – part III: The non-equilibrium double layer on cement, *Cement and Concrete Research* 17, 4, pp. 573–580.

Napier, B.A.; Droppo, J.G. y Rishel, J.P. (2011). Pacific Northwest National Laboratory, US. Department of Energy. http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-20173.pdf

Napier, J. (1846). The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical, Experimental and Applied Physics, Vol. 29.

NEN 7340 (1993). Leaching characteristics of building and solid waste materials – Leaching tests – General instruction. Standards issued by the Netherlands Standardization Institute (NNI), Delft, The Netherlands.

NEN 7345 (1994). Leaching characteristics of soil and stony building and waste materials – Leaching tests – Determination of the leaching of inorganic components from building and monolithic waste materials with diffusion tests. Standards issued by the Netherlands Standardization Institute (NNI), Delft, The Netherlands.

Nuclear Decommissioning Authority (2010). The UK Radioactive Waste Inventory. www.nda.gov.uk/ukinventory/the_inventory/2010-inventory.cfm

BOCM ORDEN 2726/2009, de 16 de julio, por la que se regula la gestión de los residuos de construcción y demolición en la Comunidad de Madrid. BOCM, nº 186, 4–12, 7 de agosto (2009).

O'Brien, R. y White, L. (1978). Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 74, 1607–1626.

O'Connor, G.; O'Connor, C. y Cline, G. (1984). Sorption of cadmium by calcareous soils: influence of solution composition, *Soil Science Society of America Journal* 48, 1244–1247.

Oishi, A. y Tanimoto, Y. (2002). Processing method for radioactive concrete. Patent JP 2002341088 A2 20021127.

OM_DAQ. In., 5.2 edn. Oxford: Oxford microbeams Ltd.
(<http://www.microbeams.co.uk/download.html>), 2003

Onsager, L. (1927). Zur Theorie der Electrolyte II, *Physikalische Zeitschrift* 28, 277–298.

Ornelissen, H.A. y Van Hulst, L.P. (1990). Volume reduction of contaminated concrete by separation. II: the role of concrete and process parameters, *Kema Scientific and Technical Reports* 8, 359–366.

Page, C.L.; Short, N.R. y Tarras, A. (1981). Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, vol 11, nº 3, 395–406.

Pamukcu, S. y Wittle, J.K. (1992). Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil, *Environmental Progress* 11, 241–250.

Pamukcu, S. y Wittle, J. (1994). Electrokinetically enhanced in situ soil decontamination, en *Remediation of Hazardous Waste Contaminated Soils*, Chapter 13, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, pp. 245–298.

Parker, A.J.; Joyce, M.J. y Boxall, C. (2014). A radioanalytical phantom for assessing the efficacy of electrokinetic decontamination of entrained radioactivity within concrete media, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 300, 769–777.

Pedersen, A.J.; Ottosen, L.M. y Villumsen A. (2005). Electrodialytic removal of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash using ammonium citrate as assisting agent, *Journal of Hazardous Materials B122*, 103–109.

Pel, L.; Sawdy, A. y Voronina, V. (2010). Physical principles and efficiency of salt extraction by poulticing, *Journal of Cultural Heritage* 11 (1), 59–97.

Popov, K.; Glaskova, I.; Myagkov, S. y Petrov, A. (2006). Removal of Cesium from porous surface via the electrokinetic method in the presence of a chelating agent, *Colloid Journal* 68 (6), 743–748.

Popov, K.; Glazkova, I.; Myagkov, S.; Petrov, A.; Sedykh, E., Bannykh, L. y Yachmenev, V. (2007). Zeta-potential of concrete in presence of chelating agents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 299, 198–202.

Popov, K.; Yachmenev, V. y Barinov, A. (2005). Enhancement of the electrokinetic remediation of soil contaminated with U(VI) by chelating agents. En: *Biogeochemistry*

of Chelating Agents. En: Nowack, B.; VanBriesen, J. (Eds.), ACS Symposium Series, vol. 910. Washington DC, págs. 398–430.

Potts, P.J. (2005). X-Ray fluorescence and emission. Energy Dispersive X-Ray fluorescence, págs. 429–440. Milton Keynes: The Open University.

Prudent, P.; Domeizel, M. y Massiani, C. (1996). Chemical sequential extraction as decision-making tool: application to municipal solid waste and its individual constituents, *The Science of the Total Environment* 178, 55–61.

Qing, X.; Yutong, Z. y Shenggao, L. (2015). Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 120, 377–385.

Real, J.; Persin, F. y Camarasa-Claret, C. (2002). Mechanisms of desorption of ^{134}Cs and ^{85}Sr aerosols deposited on urban surfaces, *Journal of Environmental Radioactivity* 62, 1–15.

Reddy, K. y Chinthamreddy, S. (2004). Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in glacial till soil using different electrolyte solutions, *Journal of Environmental Engineering* 130, 442–455.

Reddy, R.K. y Parupudi, U.S. (1997). Removal of chromium, nickel and cadmium from clays by in-situ electrokinetic remediation, *Journal of Soil Contamination* 6(4), 391–407.

Renauld, P. y Probstein, R. (1987). Electro-osmotic control of hazardous waste, *Physicochemical Hydrodynamics* 9(1/2), 345–360.

RILEM TC 116-PCD (1993). Recommendation of TC 116-PCD: Tests for gas permeability of concrete. RILEM Publications SARL, volume 32, issue 217, pp. 174–179.

Rozas, F. y Castellote, M. (2015). Selecting enhancing solutions for electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with fuel, *Journal of Environmental Management* 151, 153–159.

Runnels, D. y Larson, J. (1986). A laboratory study of electromigration as a possible field technique for the removal of contaminant from ground water, *Ground Water Monitoring Review*, 81–91.

Saichek, R.E. y Reddy, K.R. (2003). Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil, *Chemosphere* 51, 273–287.

- Savina, M.; Xu, Z.; Wang, Y.; Pellin, M. y Leong, K. (1999).** Pulsed laser ablation of cement and concrete, *Journal of Laser Applications* 11, 284–287.
- Scheidegger, A.E. (1963).** The physics of flow through porous media". University of Toronto Press, Toronto, Canadá, pp 313.
- Schultz, D.S. (1997).** Electroosmosis technology for soil remediation: laboratory results, field trial, and economic modeling, *Journal of Hazardous Materials* 55, 81–91.
- Segall, B. y Bruell, C. (1992).** Electroosmotic contaminant-removal processes, *Journal of Environmental Engineering* 118, 84–100.
- Segall, B.; O'Bannon, C. y Matthias, J. (1980).** Electro-osmosis chemistry and water quality, *Journal of the Geotechnical Engineering Division* 106(10), 1143–1145.
- Severa, J. y Knaijl, J. (1985).** Decontamination efficiency of selected domestic detergents, *Jaderna Energie* 31, 97–100.
- Shapiro, A. P. y Probstein, R.F. (1993).** Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis, *Environmental Science and Technology* 27, 283–291.
- Shmakin, B. (1985).** The method of partial extraction of metals in a constant current electrical field for geochemical exploration, *Journal of Geochemical Exploration* 23(1), 27–33.
- Slater, J.E.; Lankard, D.R. y Moreland, P.J. (1976).** Electrochemical removal of chlorides from concrete, Contractor Research Report 310, Transport Research Laboratory, Crowthorne, Berkshire, UK.
- Sohier A. y Hardeman F. (2006).** Radiological Dispersion Devices: are we prepared? *Journal of Environmental Radioactivity*, 85 (2–3), 171–181.
- Speers, R.A. y Tung, M.A. (1986).** Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions, *Journal of Food Science*, 51 (1), 96–98.
- Sposito, G. (1989).** The chemistry of soils. Oxford University Press. New York.
- Stern, O. (1924).** Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht, *Zeitschrift für Elektrochemie* 30, 508–516.
- Steude, J.; Viani, S. y Baker, K. (1989).** Emerging technologies for the remediation of radioactive soils. Tech. Report for the USEPA Office of Radiation Programs, Roy F. Weston, Inc., Walnut Creek, Calif.

Stitger, D. (1964). On the Viscoelectric Effect in Colloidal Solutions, *Journal of Physical Chemistry* 68(12), 3600–3602.

Sugimoto, J.; Soda, A. y Yoshizaki, Y. (1995). Development of decontamination and volume reduction technologies for radioactive concrete. Basic experiments on electrochemical decontamination and volume reduction by separating aggregate, *Dekomisshoningu Giho* 13, 13–21.

Sun, B.; Zhao, F.; Lombi, E. y McGrath, S. (2001). Leaching of heavy metals from contaminated soil using EDTA, *Environ. Pollut.* 113, 111–120.

Takano, F. (2003). Radiactive decontamination method of concrete scraps. Patent JP 2003 149388 A2 20030521.

Tampouris, S.; Papassiopi, N. y Paspaliaris, I. (2001). Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques, *Journal of Hazardous Materials B84*, 297–319.

Tarman, B. (1992). The Physical Enhancement of Electrokinetic Soil Decontamination, Master of Science Thesis, Department of Civil Engineering, Lehigh University. Bethlehem, Pennsylvania.

Taylor, H. (1990). Cement Chemistry. San Diego: Academic Press.

Tessier, A.; Campbell, P. y Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry* 51 (7), 844–851.

Traina, G.; Morselli, L. y Adorno, G. (2007). Electrokinetic remediation of bottom ash from municipal solid waste incinerator, *Electrochimica Acta* 52, 330–385.

Tripp, J.L.; Philips, A.M.; Meservay, R.H.; Chen, S.Y; Kamboj, S.; Arnish, J. y Parker, F.L. (2000). Reuse of concrete within DOE from decontamination and decommissioning projects. Spectrum 2000. 8th International Conference on Nuclear Hazardous Waste Management, Chattanooga, Tn, sept. 24–28. Pp. 942–949.

UNE 80–101–88. Métodos de ensayo de cementos. Determinación de resistencias mecánicas.

UNE 80–300–92. Cementos. Recomendaciones para el uso de cementos.

UNE 80–301–88. Cementos: definiciones, clasificación y especificaciones.

Vennesland, Ø.; Opsahl, O.A. y Russell-Rayner, A.P. (1986). Removal of chlorides from concrete, European Patent Application number 86302888.2, Publication number 0 200 428, 1986.

Viallis-Terrisse, H.; Petit, N.A. y Petit, J.C. (2001). Zeta potential study of calcium silicate hydrates, *Journal of colloid and Interface Science* , 244, 58–65.

Villar, G. (1949). Cinética de los sistemas dispersos. Impresora Uruguaya, Cerrito y Juncal.

Whiting, D. (1981). Rapid determination of the chloride permeability of concrete. Report nº FHWA/RD-81/119. Federal Highway Administration.

Yang, M.; Neubauer, C. y Jennings, H. (1997). Interparticle potential and sedimentation behaviour of cement suspensions: review and results from paste, *Advanced Cement Based Materials* 5, 1–7.

Yang R.T. (1987). Gas Separation by Adsorption Processes, Boston: Butterworths.

Yoo, J.C.; Y, J.S.; Jeon, E.K. y Baek, K. (2015). Enhanced-electrokinetic extraction of heavy metals from dredged harbor sediment, *Environmental Science and Pollution Research* 22, 9912–9921.

Yurchenko, A.Y.; Karlin, Y.V.; Nikolaev, A.N.; Karlina, O.K. y Barinov, A.S. (2009). Decontamination of radioactive concrete, *Atom Energy* 106, 225–230.

Zimon, A. y Pikalov, V. (1994). Dezaktivatsiya (Deactivation), Moscow: IZDAT, 1994.

Zwan, J. (1997). Application of waste materials a success now, a success in the future. Waste Materials in Construction: Putting Theory into practice, Elsevier Science B.V.

VI.1 PUBLICACIONES Y ESTANCIAS DERIVADAS

ARTÍCULOS EN REVISTAS DERIVADOS DE LA TESIS

Castellote, M., Botija, S. y Andrade, C. (2010). Assessment of electrophoresis and electroosmosis in construction materials: effect of enhancing electrolytes and heavy metals contamination. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, pp. 1195-1208.

Castellote, M. y Botija, S. (2011). Electrokinetic decontamination of heavy metals in construction materials: contribution of the different parameters to the global efficiency, *Journal of Applied Electrochemistry*, 41, Número 6, pp. 695 - 703

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

Castellote, M.; Botija, S. y Andrade, C. (2007). Zeta potential in cementitious materials: electro-osmotic experiments and electrophoretic measurements, 5th International Essen Workshop—Transport in Concrete, 11-13 junio 2007, Essen, Alemania.

Castellote, M.; Botija, S. y Andrade, C. (2006). Rapid method for testing the waste immobilization ability of different cementitious matrixes, *Advances in Cement and Concrete X- Sustainability*. 2-7 julio 2006, Davos, Suiza.

ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

“Estudio de la disposición espacial de metales contaminantes en materiales de construcción mediante análisis PIXE”. University of Surrey, Guildford, Reino Unido. Oct-06/nov-06. Investigador responsable: **Prof. Anthony S. Clough**.

“Aplicación de campos eléctricos para descontaminar materiales constructivos afectados por metales”. Northeastern University, Boston, EE.UU. Oct-05/dic-05. Investigador responsable: **Prof. Akram Alshawabkeh**.

“Extracción secuencial de metales pesados en materiales de construcción”. Macaulay Land Use Research Institute, Aberdeen, Reino Unido Oct-04/nov-04. Investigador responsable: **Prof. Jeffrey R. Bacon**.